高等学校教学用书

物理化学

例题与习题

北京化工大学编



化学工业出版社
教材出版中心

高 等 学 校 教 学 用 书

物理化学例题与习题

北京化工大学编



化 学 工 业 出 版 社
教 材 出 版 中 心
·北 京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

物理化学例题与习题/北京化工大学编．—北京：化学工业出版社，2001.7
高等学校教学用书
ISBN 7-5025-3045-2

Ⅰ．物…　Ⅱ．北…　Ⅲ．物理化学-高等学校-教学参考资料　Ⅳ．O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2001）第 16080 号

高等学校教学用书
物理化学例题与习题
北京化工大学编
责任编辑：赵玉清　徐世峰
责任校对：蒋　宇
封面设计：田彦文
*
化学工业出版社
教材出版中心　出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码 100029）
发行电话：（010）64918013
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订
开本 850×1168 毫米 1/32　印张 11¼　字数 306 千字
2001 年 7 月第 1 版　　2001 年 7 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-3045-2/G·768
定　价：18.00 元

版权所有　违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前　　言

本书的编写以教育部"高等教育面向21世纪教学内容和教学体系改革计划"为指导思想，依据现行的物理化学教学大纲，力求在新世纪的化学教育中，培养学生的创新能力，开发学生的创造性思维。

本书是在众位教师多年教学经验的基础上编写而成的，内容包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学初步、表面化学、化学动力学基础、各类特殊反应动力学和胶体化学。全书所选题型丰富，内容由浅入深，既含有开启学生思维闸门的思考与讨论题，又含有巩固基础理论的概念题，即有严谨的逻辑推导题，又有理论和实际结合的综合应用题。习题后附参考答案。

本书编写分工如下：第一章由李江波编写，第二、三章由白守礼编写，第四、十一章由唐光诗编写，第五章由李伟峰编写，第六章由徐振峰、张丽丹编写，第七章由张丽丹编写，第八章由张常群编写，第九、十二章由马丽景编写，第十章由李蕾编写。其中李伟峰、雷鸣做了部分文字录入工作。朱卓群教授对全书进行了审阅，并提出许多宝贵意见。

本书可作为高等学校化学化工类本科生的教学参考书，考研究生的复习资料，成人自学及青年教师的提高用书。

由于编者水平有限，书中难免出现缺点和错误，敬请读者批评指正。

编　者

2001年2月

主要参考文献

1 胡英等. 物理化学. 北京：高等教育出版社，1999

2 傅玉普等. 物理化学. 大连：大连理工大学出版社，2000

3 傅献彩等. 物理化学. 北京：高等教育出版社，1990

4 宋世谟等. 物理化学. 北京：高等教育出版社，1993

5 朱卓群，王雪梅. 物理化学. 北京：高等教育出版社，1993

6 李国珍. 物理化学练习500例. 北京：高等教育出版社 1992

7 Robert A. Alberty. Physical Chemistry. Published simultaneously in canada，1983

8 John S. Winn，Physical Chemistry. Hanper Collins College Publishers. 1995

内 容 提 要

本书的编写以教育部“高等教育面向21世纪教学内容和课程体系改革计划”为指导思想。力求培养学生的创新能力，开发学生的创造性思维。

全书依据现行的物理化学教学大纲，内容包括气体，热力学第一定律，热力学第二定律，多组系统热力学，化学平衡，相平衡，电化学，统计热力学初步，表面化学，化学动力学基础，各类特殊反应动力学，胶体化学。全书所选题型丰富，既含有开启学生思维闸门的思考与讨论题，又含有基础理论的概念题，既有严谨的逻辑推导题，又有理论和实际结合的综合应用题。题目由浅入深，习题附有参考答案。

本书即适用于本科生物理化学课程学习教学参考书，又是考研究生的辅导书，同时又适合成人自学和青年教师业务提高之用。

目　　录

第一章　气　　体

基　本　要　求

- 掌握理想气体概念及理想气体状态方程。
- 掌握分压、分体积的概念及计算。
- 理解真实气体与理想气体的偏差；理解临界现象。
- 理解范德华状态方程、对应状态原理和压缩因子图；了解对比状态方程及其他真实气体方程。

学　习　要　点

一、理想气体

1．理想气体：凡在任何温度、压力下均服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。

2．理想气体状态方程：

$$\left.\begin{aligned} pV &= nRT \\ pV_m &= RT \end{aligned}\right\} \quad (1\text{-}1)$$

此式适用于理想气体或近似地适用于低压实际气体。

二、气体分压力

气体分压力：在总压力为 p 的混合气体中，任意组分 B 的分压力 p_B 是它的摩尔分数 y_B 与混合气体总压力之积。即：

$$\left.\begin{aligned} p_B &= y_B p \\ y_B &= \frac{n_B}{n}\ (\text{总}) \end{aligned}\right\} \quad (1\text{-}2)$$

分压力公式适用于各种混合气体。

三、道尔顿分压定律

道尔顿分压定律：混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和。即：

$$\left.\begin{aligned} p &= \sum_B p_B \\ p_B &= \frac{n_B}{V}RT \end{aligned}\right\} \quad (1\text{-}3)$$

式中　p_B 为组分 B 在与混合气体具有相同温度、体积的条件下单独存在的压力。此式适用于理想气体混合物或近似地适用于低压实际气体混合物。

四、阿马格分体积定律

阿马格分体积定律：混合气体中各组分的分体积之和与总体积相等。即：

$$\left.\begin{aligned} V &= \sum_B V_B \\ V_B &= \frac{n_B}{p}RT \end{aligned}\right\} \quad (1\text{-}4)$$

式中　V_B 为组分 B 在与混合气体具有相同温度、压力的条件下单独存在时的体积。此式适用于理想气体混合物或近似地适用于低压实际气体混合物。

五、范德华气体方程

$$\left.\begin{aligned} \left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b) &= RT \\ \left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb) &= nRT \end{aligned}\right\} \quad (1\text{-}5)$$

a 和 b 可视为只与气体性质有关的常数，a 和 b 常用的单位分别是 $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$ 和 $m^3 \cdot mol^{-1}$。此式适用几个 MPa 的中压范围的实际气体。

六、维里方程

$$Z(p,T)=\frac{pV}{nRT}=1+B'p+C'p^2+D'p^3+\cdots \quad (1\text{-}6)$$

$$Z(V_m,T)=\frac{pV_m}{RT}=1+\frac{B}{V_m}+\frac{C}{V_m^2}+\frac{D}{V_m^3}+\cdots \tag{1-7}$$

B'、C'、D'……分别是第二、第三、第四……维里系数。

七、临界性质

在纯物质的 p-V 图上，气液密度及其他性质相同的点称为临界点。使气体液化的最高温度 T_c 称为临界温度；在临界温度时，气体发生液化所需的最小压力 p_c 称为临界压力；在临界温度和临界压力下的摩尔体积 $V_{c,m}$ 称为临界摩尔体积。

八、对应状态原理

1．对比状态参数：$p_r=\frac{p}{p_c}$，$V_r=\frac{V}{V_c}$，$T_r=\frac{T}{T_c}$ (1-8)

2．对应状态原理：若不同的气体有两个对比状态参数相等，则第三个对比状态参数大体上具有相同的值，此时气体处于对应状态。不同气体处于对应状态时，它们的许多性质如压缩性、膨胀系数…具有简单关系，这种规律称为对应状态原理。

九、压缩因子

$$Z=\frac{pV}{nRT}=\frac{pV_m}{RT} \tag{1-9}$$

此式适用于任意 T、p 下实际气体 p、V、T 关系的计算。Z 的大小反映了实际气体与理想气体的差异，对理想气体 $Z=1$。

练　习　题

一、思考与讨论

1．简述理想气体的宏观定义及其微观模型，为什么要用外推法求 R 的值？

2．理想气体状态方程可化为 $M=\left(\frac{\rho}{p}\right)RT$，式中 ρ 为气体的密度，根据该式设计一种通过测定气体的密度与压力求气体分子量的方法。

3．简述真实气体与理想气体产生差别的原因。范德华是如何导出他的气体状态方程的？在范德华方程中，b 代表气体分子的总体积

吗？b 的数值应如何从理论上推算？

4. 由道尔顿分压定律，对理想气体和实际气体混合物来说，关系式 $p_B = n_B\left(\frac{RT}{V}\right)$ 是否均成立？

5. 温度一定时，是否一个容器的水越多，水蒸气的压力就越大？

6. 在一个封闭容器中，装有某种理想气体，如果保持其压力与体积不变，温度能否改变？

7. 在两个封闭容器中，装有同一种理想气体，它们的压力和体积相同，温度是否一定相同？

8. 简述临界现象？处于临界点的各种物质有何共同特性？为什么气体在临界温度以上，无论加多大的压力也不能使其液化？

9. 简述维里方程的理论意义。

10. 如何理解对应状态原理和压缩因子图？下面对比状态方程的适用条件是什么？

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

☆思考与讨论答案

1. 凡在任何温度、压力下均服从理想气体状态方程 $pV = nRT$ 的气体称为理想气体。从微观上来说，理想气体分子之间无作用力，分子本身不占有体积。

R 的确定，从原则上讲，可以对一定量气体测定其 p、V、T 值后从 $R = \frac{pV}{nT}$ 得出。但不能从实验数据中得出 $p=0$ 时一定量气体在温度 T 时的 pV 值，只有用外推法将测量数据间的函数关系外推到测量范围以外，才能求得真实（或实际）气体在 $p \to 0$ 时的 pV 值，从而求得 R。因 $p \to 0$ 时的真实气体可看作理想气体。

2. 在恒温条件下，测定不同压力 p 时的 $\frac{\rho}{p}$，以 $\frac{\rho}{p}$ 对 p 作图，并用外推法求得 $\left(\frac{\rho}{p}\right)_{p\to 0}$ 的值，代入 $M = \left(\frac{\rho}{p}\right)RT$ 中，从而求得分子量。

3. 真实气体与理想气体不同，产生差别的原因是：理想气体与真实气体的分子性质不同。理想气体分子本身没有体积，分子间也没有相互作用力，而真实气体的分子间有相互作用力，分子本身也占有一定的体积。

范德华正是考虑到两者上述区别，从分子间的相互作用力和分子本身占有

一定体积两个方面对理想气体状态方程进行修正的。从而提出了他的真实气体状态方程，即范德华方程。

当 $n=1\text{mol}$ 时，范德华方程为：

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$$

当气体的物质的量为 $n\text{mol}$ 时，范德华方程为：

$$\left(p+\frac{an^2}{V_m^2}\right)(V_m-nb)=nRT$$

上式中的$\frac{a}{V_m^2}$和$\left(\frac{an^2}{V_m^2}\right)$是考虑到真实气体分子间有吸引力而引入的对 p 的修正项，而 b 和 nb 是考虑到分子本身占有一定的体积而引入的对 V 的修正项，b 不代表分子的总体积，它是 1mol 硬球气体分子本身体积$\left(\frac{L\pi\sigma^3}{6}\right)$的 4 倍，其中 σ 是分子的碰撞直径，L 为阿伏加德罗常数，推导略。

4. 该关系式对理想气体混合物适用，但对实际（非理想）气体混合物不成立。

5. 饱和蒸气压与液体的量无关。

6. 温度不能改变。

7. 温度不一定相同。

8. 略。

9. 第二维里系数反映了两个气体分子间的相互作用对气体 pVT 关系的影响，第三维里系数则反映三分子相互作用引起的偏差。因此，通过由宏观 pVT 性质测定拟合得出的维里系数，可建立宏观 pVT 性质与微观领域的势能函数之间的联系。

10. 对应状态原理和压缩因子图的概念略；该对比状态方程由范德华方程得到，故只适用于范德华气体。

二、填空题

1. 理想气体微观模型必须具有的两个特征是______________和______________。

2. 恒温条件下测定了一系列低压下的某气体______，______值，则可在 pV_m-p 图上用________法求取气体常数 R 的准确值。

3. 要使气体液化，一般需要________和________。

4. 在恒压下，为了将某容器中 300K 的气体赶出$\frac{1}{3}$，需将容器

（设容积不变）加热到________K。

5. 在 300.15K、200kPa 下，测得 Ne 与 Ar 混合气体的密度为 $2.372\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。则混合气体中 Ne 的分压力为________kPa。

6. 在临界点处等温线的一阶、二阶偏导数________，即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=________ \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T=________$$

7. 若不同的气体有两个对比状态参数彼此相当，则第三个对比状态参数________________。

8. 物质的热膨胀系数 α 和压缩系数 β 定义如下：

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

则理想气体的 $\alpha=$________ $\beta=$________

9. 对于一定量的组成不变的气体，则

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=________$$

10. 一体积为 V 的容器，分隔为若干部分（见图 1-1），内各有不同的理想气体，其压力均为 p，温度均为 T。将分隔各部分的器壁除去，使气体混合，当气体恢复平衡后，如果气体温度仍为 T，则总压力为________。

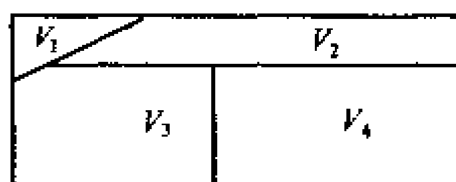


图 1-1 容器分隔示意图

11. 恒压下，物质的量恒定的某理想气体，其温度随体积的变化率 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=$________。

12. 在 360K，500kPa 下，摩尔分数 $y_B=0.6$ 的 10molA、B 理想气体混合物。其中 A 气体的分压力 $p_A=$________kPa。

13. 某实际气体在 366.5K，2067kPa 时临界温度 $T_c=385.0\text{K}$，临界压力 $p_c=4123.9\text{kPa}$。则该气体的对比温度 $T_r=$________，对比

压力 p_r= ________。

14. 物质热膨胀系数 α 定义为 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，则范德华气体的 α= ________；服从 $pV=nRT+nbp$（b 为常数）的气体的 α= ________。

15. 当液体的蒸气压与外压相当时，液体就开始沸腾，此时的温度成为________。

16. 在临界温度 T_c 以上，________大到足以克服分子间引力，因而，无论加多大的压力也不能使气体________，所以，临界温度高的物质其沸点也较高。

17. 温度为________、压力为________时的条件常称为气体的标准状况，可以用 STP 表示。甲烷在 STP 条件下的密度为________。

18. 气体常数 R 的量纲为________。

19. 某容器有合成氨的原料气氮和氢，二者的物质的量之比为 1∶3，则该混合气体的平均摩尔质量为________ $g \cdot mol^{-1}$。

20. 1molN_2 和 3molH_2 混合，在 298.15K 时的体积为 $4.00\times10^{-1}m^3$。则混合气体的总压力为________，氮气的分压为（设为理想气体混合物）________。

☆填空题答案

1. 分子本身不占有体积，分子间无相互作用力

2. p，V_m，外推

3. 温度低于临界温度，加压

4. 450

5. 104.74

6. 均为零，0，0

7. 大体上具有相同的值

8. T^{-1}，p^{-1}

9. -1

10. p

11. p/nR

12. 200kPa

13. 0.952，0.501

14. $R\left(pV_m-\frac{a}{V_m}+\frac{ab}{2V_m^2}\right)^{-1}$，$\frac{R}{pV_m}$

15. 沸点

16. 分子动能，液化

17. 0 ℃，101.325kPa，0.716kg·m^{-3}

18. 能量·温度$^{-1}$·摩尔$^{-1}$

19. 8.516

20. 24.8kPa，6.20kPa

三、选择题

1. 对于实际气体，下列与理想气体相近的条件是（　　）。

A. 高温高压　　　　B. 高温低压

C. 低温高压　　　　D. 低温低压

2. 理想气体状态方程 $pV=nRT$ 包括了三个气体定律，它们是（　　）。

A. 波义尔定律、盖-吕萨克定律和道尔顿定律

B. 波义尔定律、阿伏加德罗定律和阿马格定律

C. 阿伏加德罗定律、盖-吕萨克定律和波义尔定律

D. 盖-吕萨克定律、阿伏加德罗定律和阿马格定律

3. 对于理想气体，下面不正确的是（　　）。

A. $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0$　　　　B. $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$

C. $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T>0$　　　　D. $pV=nRT$

4. 在 298.15K，A、B 两个抽空的容器中分别装有 100g 和 200g 水。当达到气液平衡时，两个容器中的水蒸气压力分别为 p_A 和 p_B，则有（　　）。

A. $p_A<p_B$　　B. $p_A>p_B$　　C. $p_A=p_B$　　D. 无法确定

5. 关于临界状态的描述，不正确的是（　　）。

A. 在临界状态气、液之间没有区别

B. 临界点处等温线的一阶、二阶偏导数均为零

C. 一般说来，物质的分子间引力愈大则对应有较低的临界温度

D. 临界温度越低的物质，其气体越易液化

6. 在范德华方程中，关于实际气体说法不正确的是（　　）。

A. 若$b>\frac{a}{RT}$，则分子自身的体积因素起主导作用

B. 若$b<\frac{a}{RT}$，则分子间的作用力因素起主导作用

C. 不同种类的实际气体在压力足够低时的行为都接近理想气体

D. 一种气体的范德华常数a越小，则该气体就越易液化

7. 加压使实际气体液化，必要条件是气体要达到（　　）。

A. 波义耳温度之下　　B. 临界温度之下

C. 温度低于沸点　　D. 临界温度之上

8. 在一定T、p下，某实际气体的V_m大于理想气体的V_m，则该气体的压缩因子Z（　　）。

A. $=1$　　B. >1　　C. <1　　D. 无法确定

9. 下面关于压缩因子Z的阐述中，正确的是（　　）。

A. Z主要用于对实际气体p、V、T的计算

B. 同一温度下，各种气体的Z都随压力而变化

C. $Z>1$，气体不易压缩，而$Z<1$，气体易压缩

D. $Z>1$，气体不易液化，而$Z<1$，气体易液化

10. 设i为理想气体混合气体中的一个组分，下面正确的是（　　）。

A. $\frac{p_i}{p}=\frac{V_i}{V}=\frac{n_i}{n}$　　B. $p_iV=pV_i=n_iRT$

C. $p_iV_i=n_iRT$　　D. 都正确

11. 真实气体在一定条件下，当分子间引力占主导地位时，其压缩因子（　　）。

A. 不小于1　　B. 大于1　　C. 等于1　　D. 不确定

12. 两种不同气体处于对应状态时，则它们（　　）相同。

A. 压力　　B. 温度　　C. 压缩因子　　D. pV_m

13. 混合理想气体的组分B，其物质的量n_B为（　　）。

A. $n_B=\frac{p_{总}V_{总}}{RT}$　　B. $n_B=\frac{p_BV_{总}}{RT}$

C. $n_B = \frac{p_B V_B}{RT}$　　　　D. $n_B = \frac{p_B V_B}{RT}$

14. 关于临界点的性质，下面描述正确的是（　　）。

A. 临界点的性质与外界温度有关

B. 临界点的性质与外界压力有关

C. 临界点的性质与外界物质有关

D. 以上都不对

15. 关于临界点的性质，下面描述不正确的是（　　）。

A. 液相摩尔体积与气相摩尔体积相等

B. 液相与气相之间不存在界面

C. 气、液、固三相共存

D. 气化热为零

16. 几种气体的临界参数如下：

物　质	$V_{m,c}/(dm^3 \cdot mol^{-1})$	T_c (K)
O_2	0.0780	154.8
N_2	0.0901	126.2
CH_4	0.0990	190.7
H_2O	0.056	647.4

它们之中范德华常数 a 最小的是（　　）。

A. O_2　　B. N_2　　C. CH_4　　D. H_2O

17. 关于荷根及华德生双参数压缩因子图，下面不正确的是（　　）。

A. 绘制双参数压缩因子图的依据是“处于相同对比状态的气体对理想气体的偏差相同”

B. 双参数压缩因子图主要用于计算实际气体的压缩因子

C. 双参数压缩因子图只能根据实验数据绘制

D. 双参数压缩因子图不适用于高压气体

18. 在恒温、恒容容器中，有 A、B 两种理想气体，A 的分压力和分体积分别为 p_A 和 V_A。往容器中加入 10mol 的 C 理想气体，则 A 的分压力（　　），A 的分体积（　　）。

A. 不变　　B. 变小　　C. 变大　　D. 无法确定

19. 一容器中有 A、B、C 三种理想气体的混合物，分体积分别

为 0.5、0.3 和 0.2，容器总压力为 4.0×10^3kPa，则 A 和 B 的分压力分别为（　　）。

A. 1.2×10^3kPa，2.0×10^3kPa

B. 2.0×10^3kPa，1.2×10^3kPa

C. 4.0×10^3kPa，2.4×10^3kPa　　D. 以上都不对

☆**选择题答案**

1. B　2. C　3. A，C　4. C　5. C，D　6. D　7. B　8. B　9. A，B，C　10. A，B　11. A　12. C　13. B，D　14. D　15. C　16. B　17. D　18. A，B　19. B

四、综合应用题

1. 在一个 $10dm^3$ 的容器中，有 1.258g 的氢气和 3.126mol 的氮气，求容器中各气体摩尔分数和 25 ℃时各气体的分压力。

解：$M(H_2)=2.016g\cdot mol^{-1}$，$M(N_2)=28.01g\cdot mol^{-1}$

$$n(H_2)=\frac{m(H_2)}{M(H_2)}=\left(\frac{1.258}{2.016}\right)mol=0.6240mol$$

$$n(N_2)=\frac{m(N_2)}{M(N_2)}=\left(\frac{3.126}{28.01}\right)mol=0.1116mol$$

$$n(总)=n(H_2)+n(N_2)=0.7356mol$$

$$y(N_2)=\frac{n(N_2)}{n(总)}=0.1517$$

$$y(H_2)=1-y(N_2)=0.8483$$

$$p(总)=\frac{n(总)RT}{V}=\frac{0.7356mol\times8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times298.15K}{10\times10^{-3}m^3}$$

$$=182342Pa=182.342kPa$$

$$p(H_2)=p(总)y(H_2)=154.681kPa$$

$$p(N_2)=p(总)-p(H_2)=27.661kPa$$

2. 已知混合气体中各组分的摩尔分数分别为：氯乙烯 0.72、氯化氢 0.10、乙烯 0.18。在保持压力 101.325kPa 不变的条件下，用水洗去氯化氢，求剩余干气体（即不考虑其中的水蒸气）中各组分的分压力。

解：取 1mol 混合气体为计算基准，用水洗去氯化氢后，还剩 0.72mol 氯乙烯和 0.18mol 乙烯，且 p（总）=101.325kPa，所以

$$p(氯乙烯)=y(氯乙烯)p(总)=\left(\frac{0.72}{0.9}\right)\times101.325kPa=81.06kPa$$

p(乙烯)$=p$(总)$-p$(氯乙烯)$=20.265\text{kPa}$

3. 在 2.6dm^3 真空容器中，装入 $5.25\text{g}Cl_2$ 和 $4.82\text{g}SO_2$。190 ℃时 Cl_2 和 SO_2 部分反应为 SO_2Cl_2，假如容器压力变为 201.235kPa，求平衡时各气体的分压力。

解：$V=2.6\text{dm}^3$，$T=463.15\text{K}$，$p=201.235\text{kPa}$

$$n(Cl_2)=\frac{m(Cl_2)}{M(Cl_2)}=\left(\frac{5.25}{70.905}\right)\text{mol}=0.07404\text{mol}$$

$$n(SO_2)=\frac{m(SO_2)}{M(SO_2)}=\left(\frac{4.82}{64.065}\right)\text{mol}=0.07524\text{mol}$$



$$Cl_2 \quad + \quad SO_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$$

平衡时　$0.07404\text{mol}-x$　　$0.07524\text{mol}-x$　　　x

$$n(\text{总})=0.14928\text{mol}-x=\frac{pV}{RT}=\frac{201235\times2.6\times10^{-3}}{8.314\times463.15}=0.1359\text{mol}$$

$n(SO_2Cl_2)=x=0.01338\text{mol}$

$n(Cl_2)=0.06066\text{mol}$

$n(SO_2)=0.06186\text{mol}$

$$y(Cl_2)=\frac{n(Cl_2)}{n(\text{总})}=0.4464$$

$$y(SO_2)=\frac{n(SO_2)}{n(\text{总})}=0.4552$$

$$y(SO_2Cl_2)=\frac{n(SO_2Cl_2)}{n(\text{总})}=0.09845$$

平衡时各气体分压：

$p(Cl_2)=p(\text{总})\ y(Cl_2)=201.235\text{kPa}\times0.4464=89.83\text{kPa}$

$p(SO_2)=p(\text{总})\ y(SO_2)=201.235\text{kPa}\times0.4552=91.60\text{kPa}$

$p(SO_2Cl_2)=p(\text{总})-p(SO_2)-p(Cl_2)$

$\quad\quad=19.81\text{kPa}$

4. 有 4dm^3 的湿空气，压力为 101.325kPa，其中水蒸气的分压力为 12.33kPa。求水蒸气、N_2 和 O_2 的分体积以及 N_2 和 O_2 在湿空气中的分压力（设空气中的体积分数分别为 0.79 和 0.21）。

解：$y(H_2O)=\dfrac{p(H_2O)}{p(\text{总})}=12.33/101.325=0.1217$

$y(N_2)=[1-y(H_2O)]\times0.79=0.6939$

$y(O_2)=[1-y(H_2O)]\times0.21=0.1844$

在一定 T、p 下，任一组分的分体积 $V(B)=V(\text{总})y(B)$，所以

$V(H_2O)=0.1217\times4dm^3=0.4868dm^3$

$V(N_2)=0.6939\times4dm^3=2.7756dm^3$

$V(O_2)=0.1844\times4dm^3=0.7376dm^3$

在一定 T、V 下，任一组分的分压力 $p(B)=p(总)y(B)$，所以

$p(N_2)=101.325kPa\times0.6939=70.309kPa$

$p(O_2)=101.325kPa\times0.1844=18.684kPa$

或 $p(N_2)=[p(总)-p(H_2O)]\times0.79$

$=(101.325-12.33)\times0.79kPa=70.306kPa$

$p(O_2)=[p(总)-p(H_2O)]\times0.79$

$=(101.325-12.33)\times0.21kPa=18.689kPa$

前一方法由于摩尔分数只取4位有效数值而使分压产生偏差，后一计算结果更准些。

5. 计算 1molNH_3 在温度为 473K、体积为 $0.311\times10^{-3}m^3$ 时的压力，其中 NH_3 的 $T_c=405.5K$，$p_c=112.8\times10^5Pa$。分别用①理想气体状态方程；②压缩因子图。

解：

①用理想气体状态方程

$$p=\frac{RT}{V_m}=\left(\frac{8.314\times473}{0.311\times10^{-3}}\right)Pa=12.6\times10^6Pa=12.6MPa$$

②用压缩因子图

$$T_c=405.5K，于是，T_r=\frac{T}{T_c}=\frac{473}{405.5}=1.166$$

$$Z=\frac{pV_m}{RT}=\frac{p_rp_cV_m}{RT}=\frac{p_r\times(112.8\times10^5)\times(0.311\times10^{-3})}{8.314\times473}=0.892p_r$$

在压缩因子图上，作 $Z=0.892p_r$ 的直线，它与 $T_r=1.166$ 的 Z-p_r 曲线交点所对应的 $p_r=0.90$

故　$p=p_rp_c=0.90\times(112.8\times10^5)Pa=10.2\times10^6Pa=10.2MPa$

6. 在恒压下将 20℃，100kPa 的干燥空气 $10dm^3$，使呈气泡通入 20℃的 CCl_4 液体中，气泡逸出时可完全达到饱和，今测得 CCl_4 液体减少了 8.698g。求 CCl_4 的饱和蒸气压（干燥空气可视为理想气体）。

解：通前：

$pV_干=n_干RT$

$$n_{干}=\frac{pV_{干}}{RT}=\frac{10^5\times0.01}{8.314\times298}\text{mol}=0.404\text{mol}$$

通后：

$$pV=(n_{干}+n_{CCl_4})RT$$

$$V=\frac{(n_{干}+n_{CCl_4})RT}{p}=\frac{\left(0.404+\frac{8.698}{154}\right)\times8.314\times298}{10^5}\text{m}^3=0.01141\text{m}^3$$

$$p^*_{CCl_4}V=n_{CCl_4}RT$$

$$p^*_{CCl_4}=\frac{\frac{8.698}{154}\times8.314\times298}{0.01141}\text{Pa}=12.264\times10^3\text{Pa}$$

7. 分析氢气和氧气的混合物，让它们通过加热的氧化铜和干燥管。



氢气还原氧化铜：$CuO+H_2 = Cu+H_2O$



氧气与铜反应：　$Cu+\frac{1}{2}O_2 = CuO$

已知 100ml，25 ℃，压力为 100kPa 的被测混合物通过氧化铜后，得到 84.5ml 的干燥氧气（仍为 25 ℃，100kPa）。求混合气体原始组成。

解：设通过氧化铜前混合气体的体积为 V_1，通过氧化铜后体积为 V_2。

由题意得：

$$(n_{H_2}+n_{O_2})RT=pV_1$$

$$(n_{O_2}-0.5n_{H_2})RT=pV_2$$

解得：$n_{H_2}=\frac{2}{3}\frac{p}{RT}(V_1-V_2)$

$$n_{O_2}=\frac{2}{3}\frac{p}{RT}\left(\frac{1}{2}V_1+V_2\right)$$

$$y_{H_2}=\frac{n_{H_2}}{n_{H_2}+n_{O_2}}=\frac{V_1-V_2}{\frac{3}{2}V_1}=\frac{100-84.5}{\frac{3}{2}\times100}=10.3\%$$

8. 使 32ml 的 CH_4、H_2 和 N_2 的气体混合物与 61ml 的 O_2 充分燃烧，残余气体的体积为 34.5ml，其中 24.1ml 被烧碱溶液吸收，试确定混合气体中 CH_4、H_2 和 N_2 的体积分数（所有体积都在相同室温和压力条件下测得的）。

解：CH_4、H_2 与 O_2 的反应式分别为：



$$CH_4(g)+2O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(l)+CO_2(g)$$



$$2H_2(g)+2O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(l)$$

设混合气体中各气体的体积为V_{CH_4}、V_{H_2}、V_{N_2}，由题意得：

$$V_{CH_4}+V_{H_2}+V_{N_2}=32\text{ml}$$

$$V_{CH_4}=V_{CO_2}=24.1\text{ml}$$

$$V_{H_2}+V_{N_2}=7.9\text{ml} \tag{1}$$

设过量氧气的体积为V_{O_2}，则有：

$$V_{N_2}+V_{O_2}=(34.5-24.1)\text{ml}=10.4\text{ml} \tag{2}$$

从反应式看出，1体积CH_4需消耗2体积O_2，2体积H_2要消耗1体积O_2，所以$2V_{CH_4}+\frac{1}{2}V_{H_2}+V_{O_2}=61\text{ml}$

利用$V_{CH_4}=V_{CO_2}=24.1\text{ml}$，上式可化为：

$$\frac{1}{2}V_{H_2}+V_{O_2}=(61-2\times 24.1)\text{ml}=12.8\text{ml} \tag{3}$$

将式（2）、式（3）联立，得：

$$\frac{1}{2}V_{H_2}-V_{N_2}=2.4\text{ml} \tag{4}$$

再将式（1）、式（4）联立，得：

$$\frac{3}{2}V_{H_2}=10.3\text{ml}$$

最后得$V_{H_2}=6.87\text{ml}$　　　$V_{N_2}=1.03\text{ml}$

原始混合气体积分数为：

$$y_{CH_4}=\frac{24.1}{32}\times 100\%=75.3\%$$

$$y_{H_2}=\frac{6.87}{32}\times 100\%=21.5\%$$

$$y_{N_2}=\frac{1.03}{32}\times 100\%=3.2\%$$

9. $n_0\nu_1$mol气体A_1和$n_0\nu_2$mol气体A_2的混合物在温度T压力p下所占体积V_0，当发生化学反应$\nu_1A_1(g)+\nu_2A_2(g)\rightleftharpoons\nu_3A_3(g)+\nu_4A_4(g)$，并在同样温度和压力下达到平衡时，其体积为$V$，证明反应进度为

$$\varepsilon=\left(\frac{V-V_0}{V_0}\right)\frac{n_0(\nu_1+\nu_2)}{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}$$

证  $\frac{\Delta n_{A_1}}{\nu_1}=\frac{\Delta n_{A_2}}{\nu_2}=\frac{\Delta n_{A_3}}{\nu_3}=\frac{\Delta n_{A_4}}{\nu_4}=\varepsilon$

反应	$\nu_1 A_1$	+	$\nu_2 A_2$	$\longrightarrow$	$\nu_3 A_3$	+	$\nu_4 A_4$
始态	$n_0\nu_1$		$n_0\nu_2$		0		0
平衡	$n_0\nu_1-\nu_1\varepsilon$		$n_0\nu_2-\nu_2\varepsilon$		$\nu_3\varepsilon$		$\nu_4\varepsilon$

$$pV_0=(n_0\nu_1+n_0\nu_2)RT \tag{1}$$

$$pV=[(n_0\nu_1+n_0\nu_2)+(\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2)\varepsilon]RT \tag{2}$$

式（2）除以式（1）得：$\frac{V}{V_0}=1+\frac{(\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2)}{n_0(\nu_1+\nu_2)}\varepsilon$

所以 $\varepsilon=\left(\frac{V-V_0}{V_0}\right)\frac{n_0(\nu_1+\nu_2)}{\nu_3+c_4-\nu_1-\nu_2}$

10. 请推出范德华常数与临界常数之间的关系和范德华方程的对比形式（即普遍化范德华方程）。

证 范德华方程：$(p+\frac{a}{V_m^2})(V_m-b)=RT$ (1)

依据临界条件得：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c}=-\frac{RT_c}{(V_{c,m}-b)^2}+\frac{2a}{V_{c,m}^3}=0 \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c}=-\frac{2RT_c}{(V_{c,m}-b)^3}+\frac{6a}{V_{c,m}^4}=0 \tag{3}$$

临界态的范德华方程：

$$\left(p_c+\frac{a}{V_{c,m}^2}\right)(V_{c,m}-b)=RT_c \tag{4}$$

由式(2)～式(4)可得到范德华常数与临界常数之间的关系：

$p_c=\frac{a}{27b^2}$，　$T_c=\frac{8a}{27Rb}$，　$V_{c,m}=3b$

或 $a=\frac{27\ (RT_c)^2}{64p_c}$，$b=\frac{RT_c}{8p_c}$

用对比状态参数来取代式（1）的参数：

即以 $p=p_r\cdot p_c$，$V_m=V_r\cdot V_c$，和 $T=T_r\cdot T_c$ 带入式（1）得：

$$p_r\cdot p_c=\frac{RT_r\cdot T_c}{(V_r\cdot V_c-b)}-\frac{a}{V_r^2\cdot V_c^2}$$

将范德华常数 a、b 与临界常数之间的关系带入上式，稍加整理得如下普遍化范德华方程：

$$p_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{V_r^2}$$

第二章　热力学第一定律

基　本　要　求

- 理解系统与环境、过程、状态、状态函数与途径函数等基本概念；了解可逆过程的概念。
- 掌握热力学第一定律文字表述和数学表达式。
- 理解功、热、内能、焓、热容、摩尔相变焓、标准摩尔反应焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓等概念。
- 掌握热力学第一定律在纯 pVT 变化、相变化及化学变化中的应用，掌握计算各种过程的功、热、内能变、焓变的方法。

学　习　要　点

1. 基本概念

系统：要研究的那一部分物质与空间。

系统的环境：系统以外与之相联系的物质与空间。

(1) 隔离系统：与环境之间既无能量交换，又无物质交换。

(2) 封闭系统：与环境之间只有能量交换而无物质交换。

(3) 敞开系统：与环境之间既有能量交换，又有物质交换。

系统的广延性质：系统分割成若干部分时，凡是具有加和关系的性质称为广延性质。

系统的强度性质：不具有加和关系的性质称为强度性质。

状态及状态函数：

(1) 状态：热力学用系统所有的性质来描述它的状态。

(2) 状态函数：系统的热力学性质又称作状态函数。

(3) 状态函数法：状态函数的增量只与系统的始末态有关，与变化的具体历程无关，称状态函数法。

平衡态的三个条件：

(1) 热平衡；

(2) 力平衡；

(3) 相平衡和化学平衡。

过程与途径：系统状态发生的任何变化称为过程，状态变化的具体历程则称作途径。

热与功：

(1) 热：系统与环境间的温度差引起的能量交换称热，用 Q 表示，规定吸热为正，放热为负。

(2) 功：系统发生状态变化时与环境交换能量的另一种形式，用 W 表示，规定系统得到功为正，对环境做功为负。由于系统体积变化而与环境交换的功称体积功，除此之外的功称非体积功。

体积功：
$$\delta W = -p(\text{环})\mathrm{d}V \tag{2-1}$$

$$W = -\int_{V_2}^{V_2} p(\text{环})\mathrm{d}V \tag{2-2}$$

恒压体积功：

$$W = -p(\text{环})(V_1 - V_2) = -p(\text{环})\Delta_1^2 V \tag{2-3}$$

可逆过程：在一系列接近平衡条件下进行的过程，在热力学上称为可逆过程。

可逆体积功：
$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \tag{2-4}$$

内能：系统内所有粒子除整体势能及整体动能外，全部能量的总和。由三部分组成：

(1) 分子的动能；

(2) 分子间相互作用的势能；

(3) 分子内部的能量。

2. 热力学第一定律

文字表述：隔离系统无论经历何种变化，其能量是守恒的。即

隔离系统中能的形式可以相互转化，但不能凭空产生，也不能自行消灭。

数学表达式：

$$\Delta U = Q + W \tag{2-5}$$

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W \tag{2-6}$$

焦耳实验结论：理想气体的内能只是温度的函数。

3. 恒容热、恒压热及焓

(1) 恒容热：系统进行恒容且非体积功为零的过程中与环境交换的热。用 Q_V 表示。

$$Q_V = \Delta U \tag{2-7}$$

$$\delta Q_V = \mathrm{d}U \tag{2-8}$$

(2) 焓：

$$H \stackrel{\mathrm{def}}{=} U + pV \tag{2-9}$$

(3) 恒压热：系统进行恒压且非体积功为零的过程中与环境交换的热。用 Q_p 表示。

$$Q_p = \Delta H \tag{2-10}$$

$$\delta Q_p = \mathrm{d}H \tag{2-11}$$

(4) $Q_V = \Delta U$ 及 $Q_p = \Delta H$ 两关系式的意义：在整个过程为恒容或恒压情况下，过程的热仅与始末态有关而与具体途径无关。

4. 摩尔热容

摩尔定容热容：1mol 物质在恒容、非体积功为零条件下仅因温度升高 1K 所需要的热。

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} = f(T) \text{（1mol 物质，恒容单纯 } pVT \text{ 变化）} \tag{2-12}$$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2-13}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2-14}$$

摩尔定压热容：1mol 物质在恒压、非体积功为零条件下仅因温度升高 1K 所需要的热。

$$C_{p,\mathrm{m}} = \frac{\delta Q_{p,\mathrm{m}}}{\mathrm{d}T} = f(T) \text{（恒压单纯 } pVT \text{ 变化）} \tag{2-15}$$

$$Q_{p,m}=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}\mathrm{d}T \tag{2-16}$$

$$\Delta H=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}\mathrm{d}T \tag{2-17}$$

因理想气体的内能和焓只是温度的函数，所以对理想气体简单 pVT 过程式（2-14）、式（2-17）均可适用。对实际气体式（2-14）只适用于恒容过程，式（2-17）只适用于恒压过程。

$C_{p,m}$与$C_{V,m}$之间的关系：

$$C_{p,m}-C_{V,m}=\left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \tag{2-18}$$

凝聚态物质：

$$C_{p,m}-C_{V,m}=0\ （对少数物质例外） \tag{2-19}$$

理想气体：

$$C_{p,m}-C_{V,m}=R \tag{2-20}$$

常用的摩尔热容随温度变化的表达式：

$$\left.\begin{aligned}C_{p,m}&=a+bT+cT^2+\mathrm{d}T^3\\C_{p,m}&=a+bT+cT^2\\C_{p,m}&=a+bT\end{aligned}\right\} \tag{2-21}$$

式中　a、b、c 均为各种物质的特性常数。

5. 相变焓

1mol 纯物质于恒定温度 T 及该温度的平衡压力下发生相变时对应的焓变 $\Delta_{相变}H_m(T)$，即该纯物质于温度 T 条件下的相变焓。单位：$J\cdot mol^{-1}$，或 $kJ\cdot mol^{-1}$。

6. 相变焓随温度的变化

$$\Delta_{vap}H_m(T_2)=\Delta_{vap}H_m(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\Delta_{vap}C_{p,m}\mathrm{d}T \tag{2-22}$$

7. 物质的标准态

气体物质的标准态是温度为 T 压力为标准压力 $p^\ominus$，且表现出理想气体性质的纯气体状态。液体和固态物质的标准态是温度为 T 压力为标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液体或纯固体状态。

8. 标准摩尔反应焓

一个任意的化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 中各物质均处于温度 T 的标准状态下，它的摩尔反应焓称为标准摩尔反应焓。用 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示。

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\sum \nu_B H_m^\ominus(T)=f(T) \tag{2-23}$$

式中　ν_B 为反应的计量系数，定义产物为正，反应物为负。

9. 生成反应

由稳定单质生成化合物的反应。

10. 标准摩尔生成焓

在温度 T 的标准态下，由稳定相态的单质生成 1molβ 相态的化合物 B 的焓变，称为化合物 B（β）在 T 温度下的标准摩尔生成焓。用 $\Delta_f H_m^\ominus(\beta,T)$ 表示。单位：$J\cdot mol^{-1}$，或 $kJ\cdot mol^{-1}$。

由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\sum \nu_B \Delta_f H_B^\ominus(\beta,T) \tag{2-24}$$

11. 标准摩尔燃烧焓

在温度 T 的标准态下，由 1molβ 相态的化合物 B 与氧进行完全氧化反应的焓变，称为物质 B（β）在 T 温度下的标准摩尔燃烧焓。用 $\Delta_c H_m^\ominus(\beta,T)$ 表示。单位：$J\cdot mol^{-1}$，或 $kJ\cdot mol^{-1}$。

由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=-\sum \nu_B \Delta_c H_B^\ominus(\beta,T) \tag{2-25}$$

12. 绝热过程

系统与环境热交换为零的过程。$Q=0$

$$\Delta U=W \tag{2-26}$$

理想气体绝热可逆过程方程：$TV^{\gamma-1}=$常数　(2-27)

$$pV^\gamma=\text{常数} \tag{2-28}$$

$$Tp^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)}=\text{常数} \tag{2-29}$$

理想气体绝热可逆过程体积功：

$$W_r=\frac{p_1V_1^\gamma}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right) \tag{2-30}$$

13. 节流膨胀

在绝热的条件下流体的始、末态分别保持恒定压力的膨胀过程，称为节流膨胀。

节流膨胀的热力学特征：节流膨胀过程为恒焓过程。$\Delta H=0$ (2-31)

焦耳-汤姆生系数（节流膨胀系数）：$\mu_{J-T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ (2-32)

$\mu>0$ 为至冷效应，$\mu<0$ 为至热效应，$\mu=0$ 节流前后温度不变。

练 习 题

一、思考与讨论

1. 系统的状态改变是否状态函数全要改变？为什么？如何理解“状态函数是状态的单值函数”？

2. 气体膨胀功的计算式 $W=-\int_{V_1}^{V_2}p(\text{环})\mathrm{d}V$ 什么时候可以用 p（系）代替 p（环）？

3. “物质的温度越高，则热量越多”这种说法是否正确？为什么？

4. 封闭系统中，使某一系统从某一指定始态出发变到另一指定的终态，试讨论下列哪些量是确定的，哪些量是不确定的？

① Q；② W；③ $Q+W$；④ ΔU。

5. 焓的定义是什么？它的变化量在什么情况下有明确的物理意义？焓有哪些特征？非等压过程有没有焓变？如有如何计算？

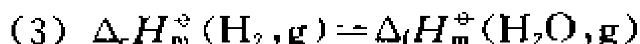
6. 某气体始态压力为 1MPa，反抗恒定外压 100kPa 膨胀，则 $Q=\Delta H$，是否正确？为什么？

7. 标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓中“标准”含义是什么？哪些物质的标准摩尔生成焓为零？哪些物质的标准摩尔燃烧焓为零？

8. 用标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓的定义分析下列等式是否正确。

(1) $\Delta_c H_m^\ominus$(石墨,s)$=\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g)$

(2) $\Delta_c H_m^\ominus$(硫,正交硫)$=\Delta_f H_m^\ominus(SO_2,g)$



(3) $\Delta_c H_m^\ominus(H_2,g)=\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)$

9. 请回答下列反应的标准摩尔反应焓为什么都不是 $PCl_5(g)$ 的标准摩尔生成焓？



① P(红磷)+5/2$Cl_2(g)$══$PCl_5(g)$



② $PCl_3(g)+Cl_2(g)$══$PCl_5(g)$



③ 2P(白磷)+5$Cl_2(g)$══2$PCl_5(g)$



④ P(白磷)+5/2$Cl_2(g)$══$PCl_5(l)$

10. 在 100℃、101.325kPa 时，将水蒸发为水蒸气（可视为理想气体），因为 $dT=0$，所以 $\Delta U=0$、$\Delta H=0$，又因为 $Q_p=\Delta H$，所以 $Q=0$。这个结论错在哪里？

11. “理想气体反应 $aA(g)+bB(g)$══$cC(g)+dD(g)$，在恒温条件下进行，因为理想气体的内能和焓只是温度的函数，所以反应的 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$。”此说法是否正确？为什么？

12. 1mol 理想气体恒温条件下由体积 V_1 膨胀到 V_2（$V_2>V_1$），试讨论该过程最多能对外做多大功？最少对外做多大功？两过程的终态是否相同？

13. 1mol 理想气体绝热条件下由体积 V_1 膨胀到 V_2（$V_2>V_1$），试讨论该过程最多能对外做多大功？最少对外做多大功？两过程的终态是否相同？

14. 试讨论焦耳-汤姆生系数 μ_{J-T} 的正负与节流过程中是制冷、制热的关系。

15. 封闭系统，恒压、且 $W'=0$ 的过程 $Q_p=\Delta H$；恒容、且 $W'=0$ 的过程，$Q_V=\Delta U$。学习这两个公式有何意义？

16. “恒压过程也就是恒外压过程，恒外压过程也就是恒压过程”这种说法是否正确？为什么？

17. 实际气体在恒温膨胀时所做的功是否等于所吸收的热？为什么？

18. 只要始、终态压力相同的过程就是恒压过程这种说法是否正确？如不正确，请举例说明。

19. “根据道尔顿分压定律 $p=\sum_B p_B$，压力具有加和性，因此

压力是广延性质”，这一结论是否正确？为什么？

20. “凡是温度升高的过程系统一定吸热，而温度不变时系统即不吸热也不放热”这种说法对吗？请举例说明。

☆思考与讨论答案

1. 系统的状态改变了说明至少有一个状态函数发生了改变，不一定所有状态函数都改变。“状态函数是状态的单值函数”是指状态确定时，每个状态函数均有一个确定的值，不可能有另外的值。

2. 恒压或可逆变化。

3. 不正确。热是过程函数，只有系统状态发生变化时才存在。

4. $Q+W$ 和 ΔU 是确定的，Q 和 W 是不确定的。

5. 略。

6. 不正确。该过程是恒外压而不是恒压过程。

7. 略。

8. 略。

9. 略。

10. 该过程含有相变化，所以 $\mathrm{d}T=0$ 时 $\Delta U\neq0$、$\Delta H\neq0$。

11. 该过程含有化学变化，虽然 $\mathrm{d}T=0$，但 $\Delta U\neq0$、$\Delta H\neq0$。

12. 可逆过程对外做功最多：$-W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$，向真空膨胀对外做功最少：$-W=0$，两过程终态相同。

13. 可逆过程对外做功最多：$-W=\frac{p_1V_1^\gamma}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}\right)$，向真空膨胀对外做功最少：$-W=0$，两过程终态不相同。

14. $\mu_{J\text{-}T}>0$ 节流过程是制冷，$\mu_{J\text{-}T}<0$ 节流过程是制热。

15. 略。

16. 不正确。恒压过程一定是恒外压过程，但恒外压过程不一定是恒压过程。

17. 不一定，也可能引起内能变化，$U=f\ (T,\ V)$。

18. 略。

19. 不正确，压力是强度性质。$p=\sum_B p_B$ 式中的 p_B 是指系统中某组分的分压，而不是系统各处的压力。

20. 不正确。例如：理想气体绝热可逆压缩时 $\Delta T>0$，$Q=0$，理想气体恒温可逆膨胀时 $\Delta T=0$，$Q>0$。

二、填空题

1. 在一绝热容器中盛有水，将一电阻丝浸入其中，接上电源一段时间（见图 2-1）当选择不同系统时，讨论 Q 和 W 的值大于零、小于零还是等于零。

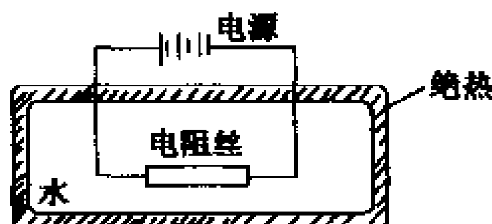


图 2-1　装置示意图

系统	电源	电阻丝	水	电源＋电阻丝	水＋电阻丝	水＋电阻丝＋电源
Q						
W						
ΔU						

2. 298K 时，反应 $CH_3CHO(g)$══$CH_4(g)+CO(g)$的反应热 $\Delta_r H_m^{\ominus}=-16.74\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，若反应恒压的热容 $\Delta_r C_{p,m}=16.74\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，则在温度为__________时，反应热将为零（设 $\Delta_r C_{p,m}$ 与温度无关）。

3. 对理想气体的纯 pVT 变化，公式 $dU=nC_{V,m}dT$ 适用于______________过程；而真实气体的纯 pVT 变化，公式 $dU=nC_{V,m}dT$ 适用于______________过程。

4. 请指出下列各式适用的条件。

① $H=U+pV$，适用的条件为____________________；

② $W=-nR(T_2-T_1)$适用的条件为________________；

③ $W=-nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$适用的条件为_________________；

④ $W=-nC_{V,m}(T_2-T_1)$适用的条件为________________；

⑤ $p_1V_1^{\gamma}=p_2V_2^{\gamma}$ 适用的条件为________________。

5. 物理量 Q、W、U、H、V、T、p 属于状态函数的有________________；属于途径函数的有________________。状态函数中属于强度性质的有________________；属于容量性质的有________________。

6. 已知反应$C(s)+O_2 \longrightarrow CO_2$　$\Delta_r H_m^\ominus<0$ 若该反应在恒容、绝热条件下进行，则ΔU ____于零、ΔT ____于零、ΔH ____于零；若该反应在恒容、恒温条件下进行，则ΔU ____于零、ΔT ____于零、ΔH ____于零（O_2、CO_2可按理想气体处理）。

7. 理想气体向真空膨胀过程，下列变量ΔT、ΔV、Δp、W、Q、ΔU、ΔH中等于零的有：________________。

8. 1mol 理想气体从相同的始态（p_1、T_1、V_1），分别经过绝热可逆膨胀至终态（p_2、T_2、V_2）和经绝热不可逆膨胀至终态（p_2、T_2'、V_2'）则T_2 ____ T_2'、V_2 ____ V_2'（填大于、小于或等于）。

9. 某化学反应在恒压、绝热只做膨胀功的条件下进行，系统温度由T_1升高至T_2，则此过程ΔH ____零，如果这一反应在恒温（T_1）恒压和只做膨胀功的条件下进行，则其ΔH ____零。

10. 已知 298K 时$CH_3COOH(l)$、$H_2O(l)$、$CO_2(g)$的标准摩尔生成焓分别为-484.5、-285.83、$-393.51kJ\cdot mol^{-1}$，则$CH_3COOH(l)$的标准摩尔燃烧焓为________。

11. 范德华气体在压力不太大时，有$T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p-V_m=\frac{2a}{RT}-b$且摩尔定压热容为$C_{p,m}$，则此气体的焦-汤系数$\mu_{J\text{-}T}=$ ____________，此气体节流膨胀后ΔH ________ 0。

12. 1mol 单原子理想气体（$C_{V,m}=1.5R$）经一不可逆变化，$\Delta H=831.4J$，则温度变化为$\Delta T=$ ________，内能变化为$\Delta U=$ ________。

13. 系统与环境之间有________交换、没有________交换的系统称为封闭系统。

14. 已知 298K 时$H_2O(l)$、$H_2O(g)$和$CO_2(g)$的标准摩尔生成焓分别为$-285.83kJ\cdot mol^{-1}$、$-241.82kJ\cdot mol^{-1}$和$-393.51kJ\cdot mol^{-1}$，那么C(石墨)、$H_2(g)$、$O_2(g)$、$H_2O(l)$、$H_2O(g)$和$CO_2(g)$的标准摩尔燃烧焓分别为________________。

15. 某理想气体反应$2A+B=A_2B$，对$n_A:n_B=2:1$的混合气体在某温度下有 4molA 气体、____molB 气体反应，生成____mol

A_2B 气体，对应的反应进度 ξ 为______。

16. 1mol 单原子理想气体由 100kPa，200K，经绝热可逆压缩至 150kPa 时温度为______。

17. 1mol 双原子理想气体经恒压加热内能变化为 $\Delta U=250\text{J}$，则其焓变为 $\Delta H=$______。

18. 1mol 理想气体经恒压加热温度升高 1℃，则该过程的功为 $W=$______。

19. 1mol 理想气体经恒温膨胀、恒容加热和恒压冷却三步完成一个循环回到始态，此过程气体吸热 20.0kJ。则 $\Delta U=$______，$\Delta H=$______，$W=$______。

20. 金属铜在试管中氧化成氧化铜，然后再通入氢气，使氧化铜还原成铜。若以铜和氧为系统则该过程______循环过程，若以铜为系统则该过程______循环过程。（填是或不是）

☆填空题答案

1.

系统	电源	电阻丝	水	电源+电阻丝	水+电阻丝	水+电阻丝+电源
Q	=	<	>	<	=	=
W	<	>	=	=	>	=
ΔU	<	>	>	<	>	=

2. 1298K

3. 任意，恒压

4. 任意过程，恒压变温过程，恒温可逆过程，绝热过程，绝热可逆过程

5. U、H、V、T、p，Q、W，T、p，U、H、V

6. 等，大，大，小，等，小

7. ΔT、W、Q、ΔU、ΔH

8. <　<

9. =　<

10. -874.18K

11. $\mu_{J\text{-}T}=\dfrac{1}{C_{p,m}}\left(\dfrac{2a}{RT}-b\right)$，=

12. 40.0K，498.8J

13. 能量，物质

14. $-393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$-285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$-44.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

15. 2，2，2

16. 235K

17. 350J

18. -8.314J

19. 0，0，-20.0kJ

20. 不是，是

三、选择题

1. 某气体由状态 A 出发，先后经 B、C 二状态又返回到状态 A。已知：由 A 到 B 是绝热可逆过程，由 B 到 C 是绝热不可逆过程，由 C 到 A 是等温可逆过程。则整个循环过程系统对环境所做的功（　　）。

A. 大于零　　　　B. 等于零

C. 小于零　　　　D. 不能确定

2. 某化学反应在恒容、绝热、无其他功的条件下进行，体系的温度由 T_1 升至 T_2，此过程系统内能的变化 ΔU（　　）；若这一反应在恒温 T_1、恒容、无其他功的条件下进行，系统内能的变化 ΔU（　　）。

A. 大于零　　　　B. 等于零

C. 小于零　　　　D. 不能确定

3. 封闭系统经任意循环过程，则（　　）。

A. $Q=0$　　　　B. $W=0$

C. $Q+W=0$　　　　D. 以上均不对

4. 水在可逆相变过程中（　　）。

A. $\Delta U=0$　$\Delta H=0$　　　　B. $\Delta p=0$　$\Delta T=0$

C. $\Delta U=0$　$\Delta T=0$　　　　D. 以上均不对

5. 理想气体 $C_{p,\text{m}}$ 与 $C_{V,\text{m}}$ 的关系为（　　）。

A. $C_{p,\text{m}}=C_{V,\text{m}}$　　　　B. $C_{p,\text{m}}>C_{V,\text{m}}$

C. $C_{p,m}<C_{V,m}$　　D. 无法比较

6. 气体经节流膨胀过程（　　）。

A. $Q>0$　$\Delta H=0$　$\Delta p<0$　B. $Q=0$　$\Delta H=0$　$\Delta p<0$

C. $Q=0$　$\Delta H>0$　$\Delta p<0$　D. $Q=0$　$\Delta H=0$　$\Delta p>0$

7. 若要通过节流膨胀达到制冷的目的，则焦耳-汤姆生系数为（　　）。

A. $\mu_{J-T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=0$　　B. $\mu_{J-T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H>0$

C. $\mu_{J-T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H<0$　　D. 与 μ_{J-T}取值无关

8. 在恒温、恒容条件下，已知反应 A $\longrightarrow$2B 的内能为 $\Delta_r U_{m,1}$和已知反应 2A $\longrightarrow$C 的内能为 $\Delta_r U_{m,2}$，则反应 C $\longrightarrow$4B 的反应内能 $\Delta_r U_{m,3}$为（　　）。

A. $2\Delta_r U_{m,1}+\Delta_r U_{m,2}$　　B. $\Delta_r U_{m,2}-2\Delta_r U_{m,1}$

C. $\Delta_r U_{m,1}+\Delta_r U_{m,2}$　　D. $2\Delta_r U_{m,1}-\Delta_r U_{m,2}$

9. 由于 $H=U+pV$，系统发生变化时 $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$，式中 $\Delta(pV)$ 的意思是（　　）。

A. $\Delta(pV)=\Delta p\Delta V$　　B. $\Delta(pV)=p_2V_2-p_1V_1$

C. $\Delta(pV)=p\Delta V-V\Delta p$　　D. $\Delta(pV)=p\Delta V+V\Delta p$

10. 对理想气体下列公式中不正确的是（　　）。

A. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$　　B. $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0$

C. $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T=0$　　D. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=0$

11. 公式 $\Delta H=Q_p$ 的条件是（　　）。

A. 不做非体积功的恒压过程

B. 恒外压过程

C. 外压等于体系压力的可逆过程

D. 恒温恒压的化学变化过程

12. 焓是（　　）。

A. 系统的含热量

B. U 与 pV 之和

C. 恒压过程系统与环境交换的热

D. 恒压条件下系统做的功

13. 反应热与温度的关系（　　）。

A. $T\uparrow$　$\Delta H\uparrow$　　B. $T\uparrow$　$\Delta H\downarrow$

C. $T\uparrow$　ΔH 不变　　D. 不一定

14. $2C(墨)+O_2(g)\longrightarrow 2CO(g)$的反应热 $\Delta_r H^{\ominus}$ 等于

A. $\Delta_c H^{\ominus}$(石墨)　　B. $2\Delta_f H^{\ominus}(CO)$

C. $2\Delta_c H^{\ominus}$(石墨)　　D. $\Delta_f H^{\ominus}(CO)$

15. 下列实际气体中在常温下那个节流膨胀系数最大（　　）。

A. He　B. NH_3　C. O_2　D. H_2

16. 对理想气体（　　）。

A. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=1$　　B. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H>1$

C. $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0$　　D. $Z=0$

17. 某理想气体从同一始态（p_1，V_1，T_1）出发分别经①绝热可逆压缩；②绝热不可逆压缩达到同一终态温度 T_2，则过程的功（　　）。

A. $W_1>W_2$　　B. $W_1<W_2$

C. $W_1=W_2$　　D. W_1 与 W_2 无确定关系

18. 始态完全相同（p_1，V_1，T_1）的一个理想气体系统和一个范德华气体系统，分别进行绝热外恒压（p_0）膨胀，当膨胀了相同体积 V_2 之后，下述哪一种说法正确（　　）。

A. 范德华总体的内能减少量比理想气体多

B. 范德华总体的内能减少量与理想气体相同

C. 范德华总体的所做的功比理想气体少

D. 理想气体的内能减少量比范德华气体多

19. 对状态函数的描述，哪一点是不确切的？

A. 它是状态的单值函数，状态一定它就有惟一确定的值

B. 状态函数的改变值只取决于过程的始终态，与过程进行的途

径无关

C. 状态函数的组合仍然是状态函数

D. 热力学中很多状态函数的绝对值不能测定，但其变化值却可以直接或间接测定的

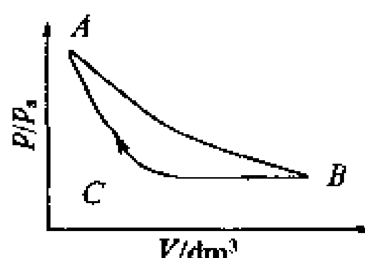
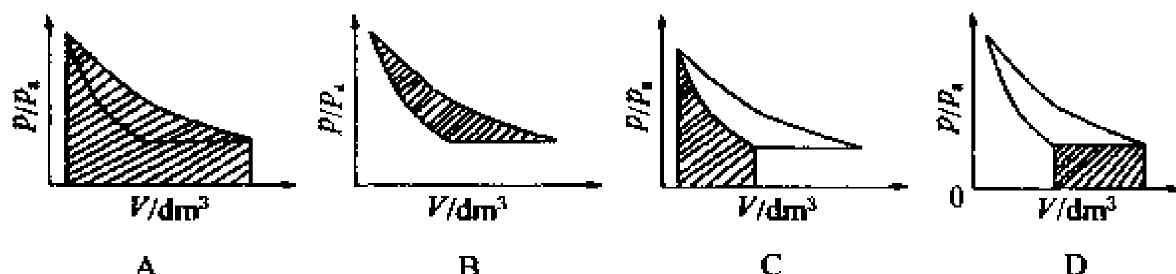


图 2-2 理想气体循环示意图

20. 理想气体经历如图 2-2 所示 $A \to B \to C \to A$ 的循环过程。$A \to B$ 为恒温可逆过程，$B \to C$为恒压过程，$C \to A$ 为绝热可逆过程。对于其中 $B \to C$ 过程的 $\Delta_B^C U$，当用图上阴影面积来表示时对应的图为（　　）。



21. 某液态混合物由状态 A 变化到状态 B，经历两条不同的途径，其热、功、内能变化、焓变化分别为 Q_1、W_1、ΔU_1、ΔH_1 和 Q_2、W_2、ΔU_2、ΔH_2 则（　　）。

A. $Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2$　　B. $\Delta U_1 - W_1 = \Delta U_2 - W_2$

C. $\Delta H_1 - Q_1 = \Delta H_2 - Q_2$　　D. $\Delta U_1 - \Delta H_1 = \Delta U_2 - \Delta H_2$

22. 下面一些宏观过程可看作可逆过程的有（　　）。

A. 摩擦生热　　B. 0 ℃时冰熔化成水

C. 电流通过金属发热　　D. 燃烧一根木柴

23. 某化学反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow 2C(g)$的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 则反应在进行过程中的热 Q（　　）。

A. 一定为正值　　B. 一定为负值

C. 一定为零　　D. 正负值不定

24. 实际气体经不可逆循环，则（　　）。

A. $\Delta U = 0$，$\Delta H > 0$　　B. $\Delta U > 0$，$\Delta H > 0$

C. $\Delta U = 0$，$\Delta H < 0$　　D. $\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$

☆选择题答案

1. A	2. B, C	3. C	4. B	5. B
6. B	7. B	8. D	9. B	10. D
11. A	12. B	13. D	14. B	15. B
16. C	17. C	18. B	19. C	20. C
21. D	22. B	23. D	24. D	

四、综合应用题

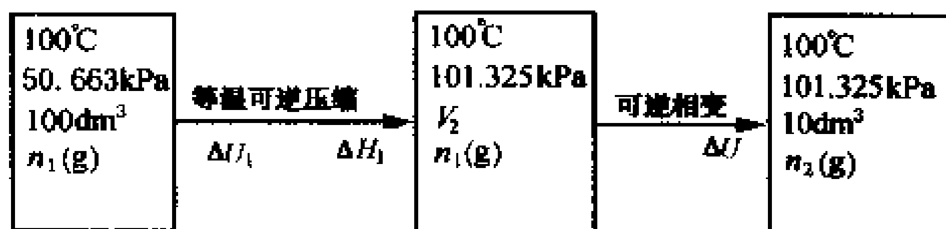
1. 100 ℃，50.663kPa 的水蒸气 $100dm^3$，等温可逆压缩至 101.325kPa，并在 101.325kPa 下继续压缩至 $10dm^3$ 为止。

①试计算此过程的 Q, W, ΔU, ΔH。已知 100 ℃，101.325kPa，水的蒸发热 $4.06\times10^4 J\cdot mol^{-1}$。

②若使终态物系恒温 100 ℃，反抗 50.663kPa 外压，使其恢复到始态，求此过程中的 Q，W，ΔU，ΔH。

③若使终态物系恒温 100 ℃向真空蒸发，并使其恢复至始态，求 Q，W，ΔU，ΔH。

解：



①$\Delta U_1=0$，$\Delta H_1=0$

$$Q_1=-W_1=\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=p_1V_1\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$=\left[50.663\times100\ln\frac{50.663}{101.325}\right]J=-3511J$$

第一步 T，n 不变，对理想气体：$p_2V_2=p_1V_1$

$$V_2=\left[\frac{100\times50.663}{101.325}\right]dm^3=50dm^3$$

第二步是相变过程，冷凝成水的物质的量为：

$$n=n_1-n_2=\frac{p_2V_2}{RT}-\frac{p_3V_3}{RT}=\frac{50.66\times100-101.325\times10}{8.314\times373.15}mol=1.306mol$$

$\Delta H_2 = -1.306\times4.06\times10^4\text{J} = -5.302\times10^4\text{J}$

$Q_2 = \Delta H_2 = -5.302\times10^4\text{J}$

$W_2 = -p_2\Delta V = -[101.325\times(10-50)]\text{J} = [40\times101.325]\text{J} = 4052\text{J}$

$\Delta U_2 = Q_2 + W_2 = (-53020+4052)\text{J} = -48968\text{J}$

所以得：

$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -48968\text{J}$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -53020\text{J}$

$Q = Q_1 + Q_2 = (-3511-53020)\text{J} = -56531\text{J}$

$W = (3511+4052)\text{J} = 7563\text{J}$

②此过程的始态与终态正好是①问中的始态与终态的颠倒，所以：

$\Delta U = (U_1 - U_3) = -(U_3 - U_1) = 48968\text{J}$

$\Delta H = (H_1 - H_3) = -(H_3 - H_1) = 53020\text{J}$

$W = -p_{外}\Delta V = -50.663(100-10)\text{J} = -4559\text{J}$

$Q = \Delta U - W = (48968+4559)\text{J} = 53527\text{J}$

③此过程的始态、终态与②问相同

$\Delta U = 48968\text{J}$

$\Delta H = 53020\text{J}$

$W = -p_{外}\Delta V = 0\text{J}$

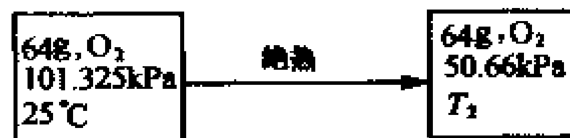
$Q = \Delta U = 48968\text{J}$

2. 64gO_2 在 101.325kPa，25 ℃时，绝热膨胀至 50.663kPa，计算 Q，W，ΔU，ΔH，已知：双原子分子 $C_{p,m}=3.5R$，$C_{V,m}=2.5R$。

①若此过程可逆地进行；

②若此过程是反抗恒定的 50.663kPa 外压的绝热膨胀。

解：



①绝热可逆进行：$Q=0$　　$\gamma=\dfrac{3.5R}{2.5R}=1.4$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_2=\left(\frac{50.663}{101.325}\right)^{\frac{1.4-1}{1.4}}\times298.15\text{K}=244.59\text{K}$$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \left[\frac{64}{32}\times\frac{5}{2}\times 8.314\times(244.59-298.15)\right]\text{J}$$

$$= -2226\text{J}$$

$$W = \Delta U = -2226\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T$$

$$= [-2226+2\times 8.314\times(244.59-298.15)]\text{J}$$

$$= -3117\text{J}$$

②绝热不可逆膨胀： $Q=0$

$$\Delta U = W$$

$$nC_V(T_2 - T_1) = -p_{外}(V_2 - V_1) = -p_{外}\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$n\times\frac{5}{2}R(T_2 - T_1) = -p_{外}(V_2 - V_1) = -p_{外}nR\left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1}\right)$$

$$\frac{5}{2}(T_2 - T_1) = -p_{外}\left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1}\right)$$

$$\frac{5}{2}(T_2 - 298.15\text{K}) = -0.5\times\left(\frac{T_2}{0.5} - \frac{298.15\text{K}}{1}\right)$$

$$T_2 = 255.56\text{K}$$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = 2\times\frac{5}{2}\times 8.314\times(255.56-298.15)\text{J} = -1770\text{J}$$

$$W = \Delta U = -1770\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T$$

$$= [-1770+2\times 8.314\times(255.56-298.15)]\text{J}$$

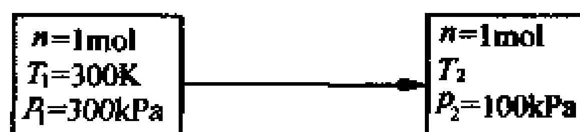
$$= [-1770+2\times 8.314\times(255.56-298.15)]\text{J}$$

$$= -2479\text{J}$$

此题结论：绝热可逆过程与绝热不可逆过程从同一始态出发不能一步到达同一终点。

3. 1mol 单原子理想气体从 300K、300kPa 的始态，沿 TV＝常数的途径可逆膨胀到 100kPa 的终态，求该过程的 W、Q、ΔU 和 ΔH。

解：$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$，$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$，先求 T_2。



由封闭系统，理想气体

$$\frac{T_2}{T_1}=\frac{p_2V_2}{p_1V_1}=\frac{1}{3}\frac{p_1V_2}{p_1V_1}=\frac{1}{3}\frac{V_2}{V_1}=\frac{1}{3}\frac{T_1}{T_2}$$

$$T_2^2=\frac{1}{3}T_1^2,\ T^2=\sqrt{\frac{1}{3}}T_1=173.2\text{K}$$

$$\Delta U=\left[\frac{3}{2}\times 8.314\ (173.2-300)\right]\text{J}=-1.581\text{kJ}$$

$$\Delta H=\left[\frac{5}{2}\times 8.314\ (173.2-300)\right]\text{J}=-2.636\text{kJ}$$

$$\delta W\xlongequal{\text{可逆}}-p\text{d}V$$

$$\because\quad TV=\text{常数},\text{d}(TV)=0$$

$$T\text{d}V=-V\text{d}T,\text{d}V=-\frac{V\text{d}T}{T}$$

$$\delta W=pV\frac{\text{d}T}{T}=nR\text{d}T$$

$$W=nR(T_2-T_1)=-1.054\text{kJ}$$

$$Q=\Delta U-W=-0.527\text{kJ}$$

4. 1mol 单原子理想气体，始态 $T=273\text{K}$、$p=101.325\text{kPa}$，沿 $pT=$常数的途径可逆地压缩到 $2p$，计算：

①此过程的 ΔU、ΔH；

②此过程的 W；

③此过程的摩尔热容 C_m。

解：由已知条件可知：

始态：1mol，$T_1=273\text{K}$，$p_1=101.325\text{kPa}$，$V_1=\frac{nRT_1}{p_1}=22.4\text{dm}^3$末态：1mol，$p_2=202.65\text{kPa}$，由 $pT=$常数可知：$T_2=\frac{T_1}{2}=136.5\text{K}$

所以 $V_2=\frac{nRT_2}{p_2}=5.6\text{dm}^{-3}$

①$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=1\times\frac{3}{2}\times 8.314\times(136.5-273)\text{J}=-1702.3\text{J}$

$\Delta H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=1\times\frac{5}{2}\times 8.314\times(136.5-273)\text{J}=-2837.2\text{J}$

②设：$pT=k$

$pV=nRT=\frac{nRk}{p}$可以推出：$p=\left(\frac{nRk}{V}\right)^{\frac{1}{2}}$，其中 $k=p_1T_1$

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\text{d}V=-(nRk)^{\frac{1}{2}}\cdot\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V^{\frac{1}{2}}}\text{d}V$$

$$=-2(nRp_1T_1)^{\frac{1}{2}}(V_2^{\frac{1}{2}}-V_1^{\frac{1}{2}})$$
$$=-2(1\times8.314\times273\times101.325)^{\frac{1}{2}}(5.6^{\frac{1}{2}}-22.4^{\frac{1}{2}})\text{J}$$
$$=2269\text{J}$$

③$\mathrm{d}U=\delta Q+\delta W=\delta Q-p\mathrm{d}V$

$pV=\left(\frac{k}{T}\right)V=nRT$，$V=\frac{nRT^2}{k}$

则 $$\mathrm{d}V=\frac{2nRT\mathrm{d}T}{k}$$

所以 $$\delta Q=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V=nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+\frac{k}{T}\cdot2\frac{nR}{k}T\mathrm{d}T$$
$$=nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+2nR\mathrm{d}T$$

所以 $$C_\mathrm{m}=\frac{\delta Q}{n\mathrm{d}T}=1.5R+2R=3.5R=29.10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

5. 某容器，其中有 $N_2(g)$和 $Ar(g)$的混合气体，温度为 298K，压力为 404kPa，经绝热可逆膨胀到 273K，303kPa，试确定该混合气体的组成（用摩尔分数表示）。已知：混合气体可视为理想气体混合物。$N_2(g)$的 $C_{V,\mathrm{m}}=2.5R$，$Ar(g)$的 $C_{V,\mathrm{m}}=1.5R$。容器的热容可忽略不计。

解：设 N_2 的摩尔分数为 x，则 Ar 的摩尔分数为 $1-x$

混合气体总物质的量为 n

绝热可逆过程：$\mathrm{d}U=\delta W_\mathrm{r}=-p\mathrm{d}V$ (1)

$$\mathrm{d}U=C_V\mathrm{d}T=nx\left(\frac{5}{2}R\right)\mathrm{d}T+n(1-x)\left(\frac{3}{2}R\right)\mathrm{d}T \quad (2)$$

由 $$V=\frac{nRT}{p}\Rightarrow\mathrm{d}V=\frac{nR}{p}\mathrm{d}T-\frac{nRT}{p^2}\mathrm{d}p \quad (3)$$

将式 (2)、式 (3) 代入式 (1) 得：

$$nx\left(\frac{5}{2}R\right)\mathrm{d}T+n(1-x)\left(\frac{3}{2}R\right)\mathrm{d}T=\frac{nRT}{p}\mathrm{d}p-nR\mathrm{d}T$$

整理得： $$\left(\frac{5}{2}x+\frac{3}{2}-\frac{3}{2}x+1\right)\frac{\mathrm{d}T}{T}=\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

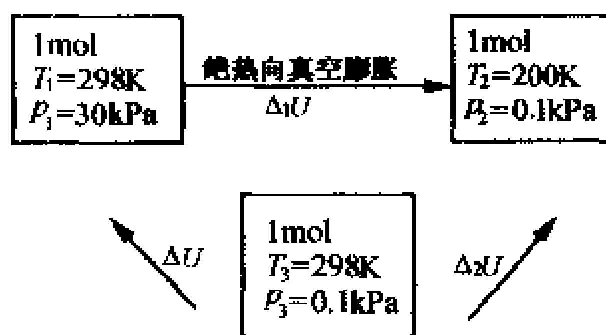
积分：$\left(\frac{5}{2}+x\right)\ln\frac{T_2}{T_1}=\ln\frac{p_2}{p_1}$，代入 $T_1=298\text{K}$，$p_1=404\text{kPa}$；$T_2=273\text{K}$，$p_2=303\text{kPa}$

解出：$x(N_2)=0.7833$，$x(Ar)=0.2167$

6. 某气体自 30MPa、298K 绝热向真空膨胀后终态为 0.1MPa、200K，已知该气体常压下可视为理想气体，且 $C_{V,\mathrm{m}}=2.5R$。求在恒

定温度 298K 下，1mol 此气体由 0.1MPa 压缩至 30MPa 时的 ΔU。

解：根据题意设计过程如下：



$$\Delta U=\Delta_2U-\Delta_1U=\Delta_2U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=1\times2.5\times8.314\times(200-298)\text{J}$$
$$=-2037\text{J}$$

7. 1mol 理想气体用两步恒温恒外压过程从(T,p_1,V_1)膨胀到(T,p_2,V_2)，假定第一步 p(环)$=p'$膨胀到 V'，第二步 p(环)$=p_2$，求 p'为何值时，系统对外所做的功$-W$ 最大，最大功为多少？

解：

$$-W=p'(V'-V_1)+p_2(V_2-V')=p'\left(\frac{RT}{p'}-\frac{RT}{p_1}\right)+p_2\left(\frac{RT}{p_2}-\frac{RT}{p'}\right)$$
$$=RT\left(2-\frac{p'}{p_1}-\frac{p_2}{p'}\right)$$

$$\left[\frac{\partial(-W)}{\partial p'}\right]_T=RT\left(-\frac{1}{p_1}+\frac{p_2}{p'^2}\right)\text{令}\left[\frac{\partial(-W)}{\partial p'}\right]_T=0\text{ 则：}\quad p'=\sqrt{p_1p_2}$$

又因为$\left[\frac{\partial^2(-W)}{\partial p'^2}\right]_T\neq0$ 所以 $p'=\sqrt{p_1p_2}$时对外所做的功为最大值

$$-W_{max}=RT\left[2-\frac{\sqrt{p_1p_2}}{p_1}-\frac{p_2}{\sqrt{p_1p_2}}\right]=2RT\left(1-\sqrt{\frac{p_2}{p_1}}\right)$$

8. ①若某气体的焦-汤系数 $\mu_{J\text{-}T}$与定压摩尔热容 $C_{p,m}$都是常数试证明

$$H=nC_{p,m}T-n\mu_{J\text{-}T}C_{p,m}p+C\qquad(C\text{ 为常数})$$

②若某气体的焦-汤系数 $\mu_{J\text{-}T}$与摩尔定压热容为 $C_{p,m}$都只是温度 T 的函数与压力 p 无关，证明 $\mu_{J\text{-}T}C_{p,m}$为常数。

证：①设 $H=H(T,p)$

则：$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p=nC_{p,m}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$

$$\mu_{J\text{-}T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}=\frac{-1}{nC_{p,m}}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad \text{所以}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T}$$

故：$dH=nC_{p,m}dT-nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T}dp$　对等式两边积分得：

$H=nC_{p,m}T-nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T}p+C$　（C 为积分常数）

② 由①得：$dH=nC_{p,m}dT-nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T}dp$　dH 是全微分，所以：

$\left(\frac{\partial nC_{p,m}}{\partial p}\right)_T=\left[\frac{\partial(-nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T})}{\partial T}\right]_p$　因为 $C_{p,m}$ 与 $\mu_{J\text{-}T}$ 都只是 T 的函数与 p 无关，所以 $\left(\frac{\partial nC_{p,m}}{\partial p}\right)_T=0$　即 $\left[\frac{\partial(-nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T})}{\partial T}\right]_p=0$　因此 $\mu_{J\text{-}T}C_{p,m}$ 与 T 无关，而 $C_{p,m}$ 都只是 T 的函数与 p 无关，所以 $\mu_{J\text{-}T}C_{p,m}$ 为常数。

9. 有一礼堂容积为 1000m^3，空气压力为 101.325kPa，空气的 $C_{p,m}=30\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。若将礼堂内温度由 10 ℃升到 20 ℃，所需热量为多少？

解：该系统不是封闭系统，而是敞开系统，$n=pV/(RT)$ 是变量

$$Q=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}dT=C_{p,m}\int_{T_1}^{T_2}\frac{pV}{RT}dT=C_{p,m}\frac{pV}{R}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$=\frac{30\times101.325\times10^3\times1000}{8.314}\ln\frac{293.15}{283.15}\text{J}=1.269\times10^7\text{J}$$

10. 有一礼堂容积为 1000m^3，空气压力为 101.325kPa、空气的 $C_{p,m}=30\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，室外温度为 0 ℃。若将礼堂内温度由 20 ℃降到 10 ℃，需抽出多少热量？

解：该系统不是封闭系统，而是敞开系统。

始态时礼堂温度 $T_1=293.15\text{K}$、礼堂原有空气为：

$$n_1=\frac{pV}{RT_1}=\frac{101.325\times10^3\times1000}{8.314\times293.15}\text{mol}=4.157\times10^7\text{mol}$$

终态时礼堂温度 $T_2=283.15\text{K}$、礼堂有空气为：

$$n_2=\frac{pV}{RT_2}=\frac{101.325\times10^3\times1000}{8.314\times283.15}\text{mol}=4.304\times10^7\text{mol}$$

由室外进入礼堂空气温度 $T'=273.15\text{K}$，进入的量为：

$n'=n_2-n_1=0.147\times10^4\text{mol}$

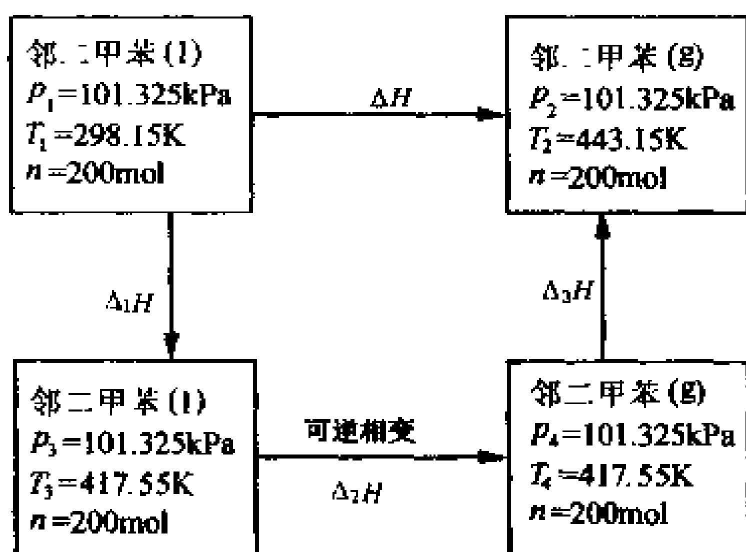
$Q=n_1C_{p,m}(T_2-T_1)+n'C_{p,m}(T_2-T')$

$=[4.157\times10^4\times30\times(283.15-293.15)+0.147\times10^4\times30\times(283.15-273.15)]\text{J}$

$=-1.203\times10^{7}\text{J}$

11. 200mol 邻二甲苯液体在 101.325kPa 下，由 298.15K 加热蒸发为 443.15K 邻二甲苯蒸气，求过程的 ΔU、ΔH、W 和 Q。（已知邻二甲苯的正常沸点为 144.4 ℃、该温度下邻二甲苯的 $\Delta_{vap}H_m=36.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{p,m}(\text{l})=0.203\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{p,m}(\text{g})=0.160\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。）

解：



$$\Delta_1H=nC_{p,m}(\text{l})(T_3-T_1)=4.83\times10^{3}\text{kJ}$$

$$\Delta_2H=n\Delta_{vap}H_m=7.32\times10^{3}\text{kJ}$$

$$\Delta_3H=nC_{p,m}(\text{g})(T_2-T_4)=0.82\times10^{3}\text{kJ}$$

$$\Delta H=\Delta_1H+\Delta_2H+\Delta_3H=12.97\times10^{3}\text{kJ}$$

$$Q=\Delta H=12.97\times10^{3}\text{kJ}$$

12. 理想气体在恒外压下做绝热膨胀至终态压力等于外压。求什么外压条件下终态的温度降得最低，写出表达式；求什么外压条件下气体对外做功 $-W$ 最大，写出 $-W$ 的极限值。

解： $Q=0$　　$W=\Delta U$　由题意可知　$p(环)=p_2$

$$W=-p(环)(V_2-V_1)=-p_2(V_2-V_1)=-p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2}-\frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$

所以：

$$nC_{V,m}(T_2-T_1)=-p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2}-\frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$nC_{V,m}(T_2-T_1)=nRT_1\frac{p_2}{p_1}-nRT_2$$

整理可得：
$$T_2=\frac{R\frac{p_2}{p_1}+C_{V,m}}{R+C_{V,m}}T_1=\frac{R\frac{p_2}{p_1}+C_{V,m}}{C_{p,m}}T_1$$

$\frac{p_2}{p_1}$越小 T_2 越小，即 p(环)$=p_2$ 越小 T_2 越小，但 p(环)不能为零，因为 p(环)$=0$ 就是理想气体向真空膨胀，温度不变。所以 p(环)趋近于零时，终态温度 T_2 最低。

T_2 最低值为：

$$T_2(\min)=\lim_{p_2\to 0}\frac{R\frac{p_2}{p_1}+C_{V,m}}{C_{p,m}}T_1=\frac{C_{V,m}}{C_{p,m}}T_1=\frac{T_1}{\gamma}$$

$$-W=-\Delta U=nC_{V,m}(T_1-T_2)$$

当 p(环)趋近于零终态温度 T_2 最低时，气体对外做功 $-W$ 最大。

气体对外做功 $-W$ 最大（绝对值）为：

$$|-W|(\max)=\lim_{p_2\to 0}nC_{V,m}(T_1-T_2)=nC_{V,m}\left(T_1-\frac{C_{V,m}}{C_{p,m}}T_1\right)=\frac{nRT_1}{\gamma}$$

13. 1mol 某理想气体（$C_{V,m}=20.0\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$）由始态 300K、200kPa 分别经下列恒温过程变化到终态压力为 100kPa，求 ΔU、ΔH、W 和 Q。

①可逆膨胀；

②恒外压膨胀，外压等于终态压力；

③向真空膨胀。

解：①对理想气体恒温过程有：$\Delta U=0$、$\Delta H=0$

理想气体恒温可逆膨胀：

$$W=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=\left(-1\times 8.314\times 300\ln\frac{200}{100}\right)\text{J}=-1729\text{J}$$

$$Q=-W=1729\text{J}$$

②同①$\Delta U=0$、$\Delta H=0$

$$W=-p(\text{环})(V_2-V_1)=-p_2\left(\frac{nRT}{p_2}-\frac{nRT}{p_1}\right)=-nRT\left(1-\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$=\left[-1\times 8.314\times 300\left(1-\frac{100}{200}\right)\right]\text{J}=-1247\text{J}$$

$$Q=-W=1247\text{J}$$

③同①、②$\Delta U=0$、$\Delta H=0$

$$W=-p(环)(V_2-V_1)=0\text{J}$$

$$Q=-W=0\text{J}$$

14. 现有三种不同液体A、B、C，温度分别为50 ℃、40 ℃、30 ℃。在相同压力条件下，若将A与B混合终态温度为44 ℃，若将A与C混合终态温度为38 ℃，求将B与C混合终态温度为多少？（设混合过程热损失为零）

解：若将A与B混合：$Q=0$ 则有：

$$n_A C_{p,m}(A)(50-44)+n_B C_{p,m}(B)(40-44)=0$$

$$n_B C_{p,m}(B)=1.5n_A C_{p,m}(A) \tag{1}$$

若将A与C混合：$Q=0$ 则有：

$$n_A C_{p,m}(A)(50-38)+n_C C_{p,m}(C)(30-38)=0$$

$$n_C C_{p,m}(C)=1.5n_A C_{p,m}(A) \tag{2}$$

将B与C混合，

$$Q=n_B C_{p,m}(B)(40-t/℃)+n_C C_{p,m}(C)(30-t/℃)=0$$

将式(1)、式(2)式带人上式可得：

$$1.5n_A C_{p,m}(A)(40-t/℃)+1.5n_A C_{p,m}(A)(30-t/℃)=0$$

$$t=35\ ℃$$

15. 某理想气体$C_{p,m}=1.4C_{V,m}$，在容积为200dm³的容器中其温度为50 ℃压力为253.31kPa，求将该气体恒容加热至80 ℃时所需的热。

解：理想气体

$$C_{p,m}-C_{V,m}=R \tag{1}$$

$$C_{p,m}=1.4C_{V,m} \tag{2}$$

将式(1)、式(2)联立可得：

$$C_{V,m}=2.5R=[2.5\times 8.314]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=20.785\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

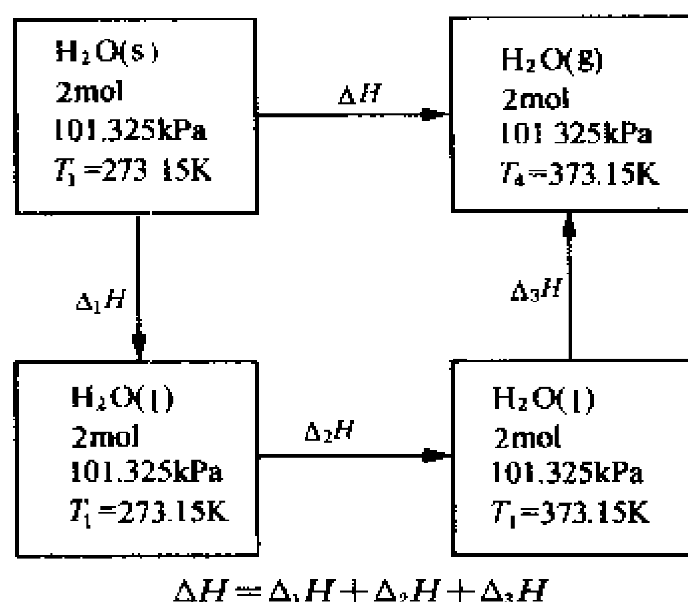
$$n=\frac{p_1V_1}{RT_1}=\frac{253.31\times 200}{8.315\times 293.15}\text{mol}=20.785\text{mol}$$

$$Q_V=nC_{V,m}(T_2-T_1)=[20.785\times 20.785(80-20)]\text{J}=2.592\times 10^4\text{J}$$

16. 在恒压下将2mol、0 ℃的冰加热，使之变成100 ℃的水蒸气。已知冰的$\Delta_{fus}H_m$(0 ℃)$=6.02\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，水的$\Delta_{vap}H_m$(100℃)$=40.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，液态水的$C_{p,m}(\text{l})=75.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。求该过程

的 ΔU、ΔH、W 和 Q。

解：设计过程如下：



$$\Delta H=\Delta_1 H+\Delta_2 H+\Delta_3 H$$

可逆相变　　$\Delta_1 H=n\Delta_{fus}H_m=(2\times 6.02)\text{kJ}=12.04\text{kJ}$

$\Delta_3 H=n\Delta_{vap}H_m=(2\times 40.64)\text{kJ}=81.25\text{kJ}$

液体恒压加热

$\Delta_2 H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=[2\times 75.3(373.15-273.15)\times 10^{-3}]\text{kJ}=15.06\text{kJ}$

$\Delta H=\Delta_1 H+\Delta_2 H+\Delta_3 H=(12.04+15.06+81.28)\text{kJ}=108.38\text{kJ}$

$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=\Delta H-p(V_4-V_1)=\Delta H-nRT_4$

$=(108.38-2\times 8.314\times 373.15\times 10^{-3})\text{kJ}=102.18\text{kJ}$

原过程是恒压过程所以：

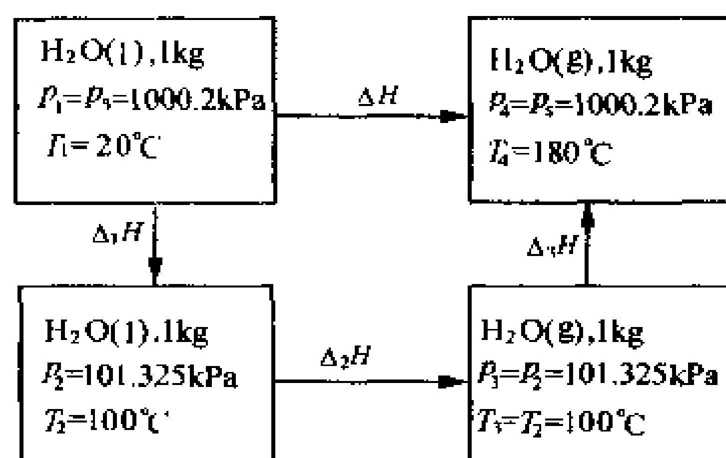
$$Q=\Delta H=108.38\text{kJ}$$

$W=-p(V_4-V_1)=-nRT_4=(-2\times 8.314\times 373.15\times 10^{-3})\text{kJ}=-6.20\text{kJ}$

17. 水在 180 ℃下的饱和蒸气压为 1000.2kPa。试求生产 180 ℃饱和蒸气的锅炉中注入水温为 20 ℃时，每生产 1kg 饱和蒸气所需的热。水的平均摩尔热容为 $\bar{C}_{p,m}(H_2O,l)=75.37\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，水蒸气的摩尔热容为 $C_{p,m}(H_2O,g)=[29.16+14.49\times 10^{-3}(T/\text{K})-2.022\times 10^{-6}(T/\text{K})^2]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_{vap}H_m(100\ ℃)=40.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：

设计过程如下：



p_5 为水在 180 ℃的饱和蒸气压

$$\Delta_1H = n\times\bar{C}_{p,m}(H_2O,l)\times(T_2-T_1)$$

$$=\left[\frac{1000}{18.015}\times75.37\times(373.15-293.15)\right]J=334.98kJ$$

$$\Delta_2H=n\times\Delta_{vap}H_m(100\ ℃)=\left(\frac{1000}{18.015}\times40.64\right)kJ=2255.9kJ$$

$$\Delta_3H=\int_{T_3}^{T_4}nC_{p,m}(H_2O,g)dT$$

$$=\frac{1000}{18.015}\int_{373.15}^{453.15}\left[29.16+14.49\times10^{-3}\left(\frac{T}{K}\right)-2.022\times10^{-6}\left(\frac{T}{K}\right)^2\right]$$

$$d\left(\frac{T}{K}\right)\times10^{-3}kJ$$

$$=154.54kJ$$

$$Q=\Delta H=\Delta_1H+\Delta_2H+\Delta_3H=(334.98+2255.9+154.54)kJ=2.745\times10^3kJ$$

18. 已知合成氨反应$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)$══$NH_3(g)$的 $\Delta_rH_m^\ominus(298.15K)=-46.11kJ\cdot mol^{-1}$，$\bar{C}_{p,m}(N_2)=29.65J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$\bar{C}_{p,m}(H_2)=28.56J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$\bar{C}_{p,m}(NH_3)=40.12J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。求 500K、恒容条件下生成 1mol $NH_3(g)$的恒容反应热(反应气体可视为理想气体)。

解：

$$\Delta_rC_{p,m}=\bar{C}_{p,m}(NH_3)-\frac{1}{2}\bar{C}_{p,m}(N_2)-\frac{3}{2}\bar{C}_{p,m}(H_2)$$

$$=\left(40.12-\frac{1}{2}\times29.65-\frac{3}{2}\times28.56\right)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$=-17.55J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rH_m^\ominus(500K)=\Delta_rH_m^\ominus(298.15K)+\int_{298.15K}^{500K}\Delta_rC_{p,m}dT$$

$$=\left[-46.11+\int_{298.15}^{500}(-17.55\times10^{-3})\mathrm{d}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)\right]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$=-49.65\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r U_m^\ominus(500\mathrm{K})=\Delta_r H_m^\ominus(500\mathrm{K})-\sum_B \nu_B\cdot RT$$
$$=\left[-49.65-\left(1-\frac{1}{2}-\frac{3}{2}\right)\times8.314\times500\times10^{-3}\right]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$=-45.49\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

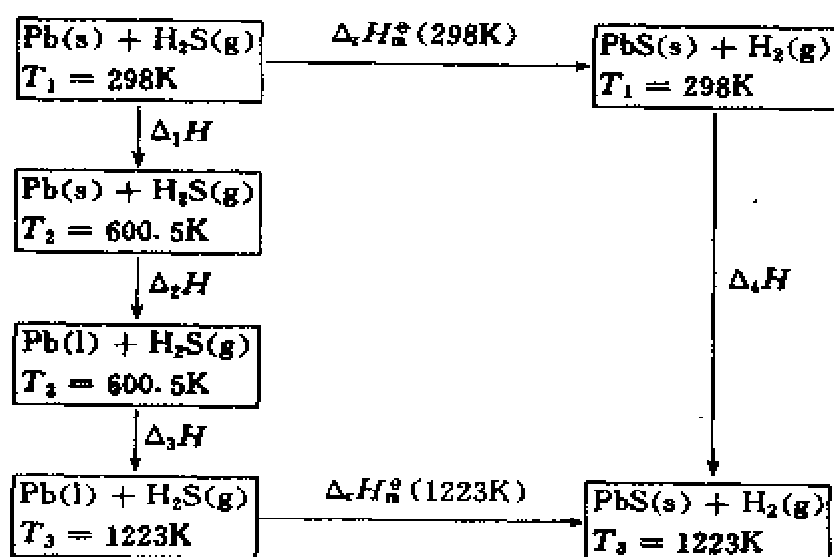
$$Q_V=\Delta_r U=\Delta\xi\Delta_r U_m^\ominus(500\mathrm{K})=[1\times(-45.49)]\mathrm{kJ}=-45.49\mathrm{kJ}$$

19. 已知反应 $Pb(s)+H_2S(g)$ ══ $PbS(s)+H_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\mathrm{K})=-74.06\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，求 950 ℃时反应 $Pb(l)+H_2S(g)$ ══ $PbS(s)+H_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(1223\mathrm{K})$。已知 Pb 的熔化温度为 600.5 ℃，摩尔熔化焓为 $\Delta_{fus}H_m(600.5\mathrm{K})=5.121\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。有关物质的摩尔定压热容为：

$$C_{p,m}(Pb,s)=\left(23.93+8.703\times10^{-3}\frac{T}{\mathrm{K}}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$C_{p,m}(Pb,l)=28.45\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$C_{p,m}(H_2S,g)=\left(29.29+15.69\times10^{-3}\frac{T}{\mathrm{K}}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$C_{p,m}(PbS,s)=\left(44.48+19.29\times10^{-3}\frac{T}{\mathrm{K}}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$C_{p,m}(H_2,g)=\left(27.82+2.887\times10^{-3}\frac{T}{\mathrm{K}}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

解：

设计过程如下：



$$\Delta_r H_m^\ominus(1223\text{K})=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})+\Delta_4 H-\Delta_1 H-\Delta_2 H-\Delta_3 H$$

$$\Delta_1 H=\int_{T_1}^{T_2}[C_{p,m}(\text{Pb,s})+C_{p,m}(\text{H}_2\text{S,g})]\text{d}T$$

$$=\int_{298}^{600.5}\left[23.93+8.703\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}}+29.29+15.69\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}}\right]\text{d}(T/\text{K})\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=\int_{298}^{600.5}\left[53.22-24.39\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}}\right]\text{d}\left(\frac{T}{\text{K}}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=19.41\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=19.41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_2 H=\nu(\text{Pb})\cdot\Delta_{fus}H_m(600.5\text{K})=(1\times5.121)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=5.121\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_3 H=\int_{T_2}^{T_3}[C_{p,m}(\text{Pb,l})+C_{p,m}(\text{H}_2\text{S,g})]\text{d}T$$

$$=\int_{298}^{600.5}\left[28.45+29.29+15.69\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}}\right]\text{d}\left(\frac{T}{\text{K}}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=44.85\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=44.85\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_4 H=\int_{T_2}^{T_3}[C_{p,m}(\text{PbS,s})+C_{p,m}(\text{H}_2\text{,g})]\text{d}T$$

$$=\int_{298}^{1223}[44.48+19.29\times10^{-3}T/\text{K}+27.82+2.887\times10^{-3}T/\text{K}]\text{d}(T/\text{K})\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=82.48\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=82.48\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1223\text{K})=(-74.06+82.48-19.41-5.121-44.85)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=60.96\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

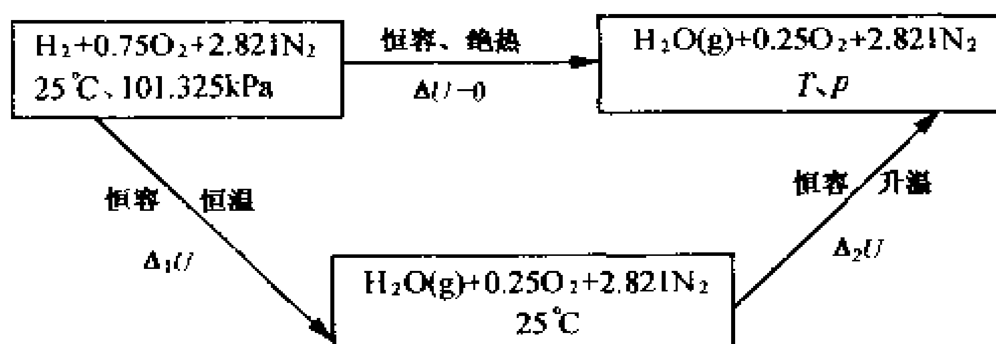
20. 1mol H_2 与过量50%的空气混合物的始态为25 ℃、101.325kPa，若该混合气体于恒容容器中发生爆炸，设所有气体均可按理想气体处理，试估算气体所能达到的最高爆炸温度与压力。已知25 ℃时 $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)=-241.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\bar{C}_{V,m}(H_2O,g)=37.66\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\bar{C}_{V,m}(O_2,g)=\bar{C}_{V,m}(N_2,g)=25.10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：设爆炸过程为绝热过程，恒容爆炸过程反应 $\Delta U=Q=0$

爆炸前空气 O_2 的量为：$\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right)\text{mol}=0.75\text{mol}$

爆炸后空气 O_2 的量为：$(0.75-0.5)\ \text{mol}=0.25\text{mol}$

N_2 的量为：$\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right)\frac{79}{21}\text{mol}=2.821\text{mol}$



$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})=\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)=-241.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_1 U=1\text{mol}\times\Delta_r U_m(298\text{K})=1\text{mol}\times(\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})-\Delta n\times RT)$

$=-1\times[-241.82\times10^3-(-0.5\times8.314\times298)]\text{J}=-240.58\times10^3\text{J}$

$\Delta_2 U=1\text{mol}\times[\bar{C}_{V,m}(H_2O,g)+0.25\bar{C}_{V,m}(O_2,g)+2.821\bar{C}_{V,m}(N_2,g)](T-298\text{K})$

$=1\times(37.66+0.25\times25.10+2.821\times25.10)\left(\frac{T}{\text{K}}-298\right)\text{J}$

$=114.75\left(\frac{T}{\text{K}}-298\right)\text{J}$

$\Delta U=\Delta_1 U+\Delta_2 U=0$

所以：$-240.58\times10^3+114.75\left(\frac{T}{\text{K}}-298\right)=0$

$$T=2395\text{K}=2122\ ℃$$

设爆炸所能达到的最高压力为 p

$\sum n_B(\text{产物})=(1+0.25+2.821)\text{mol}=4.071\text{mol}$

$\sum n_B(\text{反应物})=(1+0.75+2.821)\text{mol}=4.571\text{mol}$

$$\begin{cases}p_1V=\sum n_B(\text{反应物})\times RT_1\\ pV=\sum n_B(\text{产物})\times RT\end{cases}$$

$T_1=298\text{K}$，$p_1=101.325\text{kPa}$

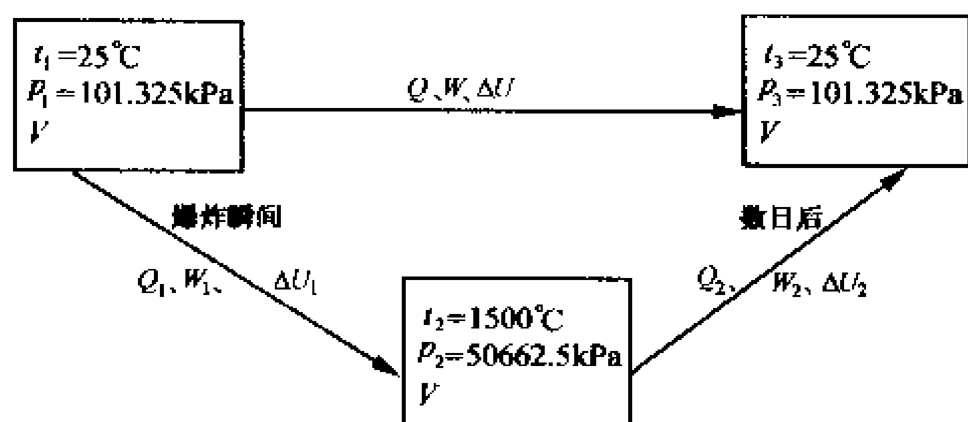
$$p=\frac{\sum n_B(\text{产物})\times T}{\sum n_B(\text{反应物})\times T_1}p_1=\left(\frac{4.071\times2395}{4.571\times298}\times101.325\right)\text{kPa}=725.3\text{kPa}$$

21. 一个坚固的容器，其容量为 1dm^3，内贮炸药在 25 ℃、101.325kPa 下爆炸，容器未炸破，温度升至 1500 ℃、压力升至 50662.5kPa。已知爆炸产物与容器的总热容为 $C_V=83.68\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$。

①求爆炸瞬间的 Q、W、ΔU、ΔH

②爆炸数日后温度降到 25 ℃、压力降到 101.325kPa，求整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH

解：



①爆炸瞬间：

$$Q_1=0\text{J}、W_1=0\text{J}、\Delta U_1=0\text{J}$$

$$\Delta H_1=\Delta U_1+\Delta(pV)_1=(p_2V-p_1V)$$

$$=(50662.5\times1-101.325\times1)\times10^{-3}\text{kJ}=50.56\text{kJ}$$

②爆炸数日后

$$W_2=0\text{J}$$

$$Q_2=\Delta U_2=C_V(T_3-T_2)=83.68(25-1500)\times10^{-3}\text{kJ}=-123.4\text{kJ}$$

$$W=W_1+W_2=0\text{J}$$

$$Q=Q_1+Q_2=Q_2=-123.4\text{kJ}$$

$$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=\Delta U_2=-123.4\text{kJ}$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=(p_3V-p_1V)=\Delta U=-123.4\text{kJ}$$

22. 某气体符合范德华方程，其中 $a=0.42\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$；$b=0.037\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。求 2mol 该气体在 27 ℃时由 2dm^3 恒温可逆膨胀到 1dm^3 时的功。

解：范德华气体方程为 $\left(p+\dfrac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}\right)\mathrm{d}V$$

$$= -nRT\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb}-n^2a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

$$= \left[-2\times8.314\times300\ln\frac{10-2\times0.037}{2-2\times0.037}-2^2\times0.42\left(\frac{10^3}{10}-\frac{10^3}{2}\right)\right]\mathrm{J}=7508\mathrm{J}$$

理想气体：

$$W_r = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -2\times8.314\times300\ln\frac{10}{2}\mathrm{J}=8029\mathrm{J}$$

第三章　热力学第二定律

基　本　要　求

- 掌握热力学第二定律的文字表述及数学表达式。
- 了解热力学第三定律。
- 理解熵、吉布斯函数、亥姆霍兹函数、标准摩尔熵定义并会应用。
- 理解主要热力学公式的推导和适用条件。
- 掌握熵增原理、熵判据、吉布斯函数判据。
- 掌握物质单纯 pVT 变化、相变化中熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数的计算及热力学第二定律的应用。
- 掌握热力学基本方程、麦克斯韦关系式和推导热力学公式的演绎方法。
- 理解克拉佩龙方程和克劳修斯-克拉佩龙方程并掌握其有关计算。

学　习　要　点

1．卡诺定理

卡诺热机效率：

$$\eta_C = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{3-1}$$

卡诺定理：在 T_1 和 T_2 两热源间工作的所有热机中，可逆热机的效率最大。

卡诺定理的推论：在 T_1 和 T_2 两热源间工作的所有可逆热机，其效率必相等，与工质的性质无关，只决定于两个热源的温度。

2. 熵函数

熵（S）是最基本的热力学函数之一，具有广延性质，用 S 表示。其物理意义为：系统混乱度的函数。

定义式为： $dS=\delta Q_r/T$（可逆热温商） (3-2)

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q_r}{T} \tag{3-3}$$

3. 热力学第二定律

(1) 热力学第二定律的文字表述：

克劳修斯说法：热不能自动从低温流向高温。

开尔文说法：不可能从单一热源吸热作功而无其他变化。

(2) 热力学第二定律的数学表达式（克劳修斯不等式）：

$$\Delta S\geqslant\int_1^2\frac{\delta Q}{T}\begin{matrix}\text{不可逆}\\\text{可逆}\end{matrix} \tag{3-4}$$

(3) 熵判据：

绝热系统： $\Delta S\geqslant 0\begin{matrix}\text{不可逆}\\\text{可逆}\end{matrix}$ (3-5)

隔离系统：$\Delta S_{隔离}=\Delta S_{系统}+\Delta S_{环境}\geqslant 0\begin{matrix}\text{不可逆（自发）}\\\text{可逆（平衡）}\end{matrix}$ (3-6)

4. 纯 pVT 变化过程熵变计算

(1) 对气、液、固体纯 pVT 变化过程均适用

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q_r}{T}$$

恒容过程： $\Delta_V S=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{nC_{V,m}}{T}\right)dT$ (3-7)

恒压过程： $\Delta_p S=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{nC_{p,m}}{T}\right)dT$ (3-8)

(2) 理想气体纯 pVT 变化过程

恒温过程：$\Delta_T S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=-nR\ln\frac{p_2}{p_1}$ (3-9)

恒容过程当 $C_{V,m}$ 为常数时：

$$\Delta_V S=nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}=nC_{V,m}\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3-10}$$

恒压过程当 $C_{p,m}$ 为常数时：

$$\Delta_p S = nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} = nC_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{3-11}$$

pVT 同时变化过程：$\Delta_1^2 S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,m}}{T}\mathrm{d}T + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$ (3-12)

当 $C_{V,m}$　$C_{p,m}$ 为常数时：$\Delta_1^2 S = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$ (3-13)

或：

$$\Delta_1^2 S = nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3-14}$$

$$\Delta_1^2 S = nC_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m}\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3-15}$$

（3）理想气体恒温混合过程

不同种气体恒温混合过程：

$$\Delta_T S(\text{混合}) = \sum_B \Delta S_B = \sum_B n_B R\ln\frac{V_2}{V_{B,1}} \tag{3-16}$$

同种气体恒温混合过程：

$$\Delta_T S\ (\text{混合}) = -n' R\ln\frac{p_2}{p_1'} - n'' R\ln\frac{p_2}{p_1''} \tag{3-17}$$

（4）液、固体纯 pVT 变化（可忽略压力影响与体积的过程）

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{nC_{p,m}}{T}\right)\mathrm{d}T \tag{3-18}$$

恒温过程：

$$\Delta_T S \approx 0 \tag{3-19}$$

（5）实际气体或液、固体纯 pVT 变化（不能忽略压力影响与体积的过程）

可用下列公式导出：

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{3-20}$$

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V$$

5. 相变化过程熵变计算

(1) 可逆相变化：ΔS (相变) $=\dfrac{\Delta H\text{ (相变)}}{T\text{ (相变)}}$ (可逆)

(3-21)

(2) 不可逆相变化：设计可逆过程来求解。该过程由单纯 pVT 变化和可逆相变组成。

6. 环境熵变

$$\Delta S(\text{环}) = -\frac{Q(\text{系})}{T(\text{环})} \quad (\text{环境恒温}) \tag{3-22}$$

7. 热力学第三定律

纯物质完美晶体的熵值，0K 时为零。即 $S^*(0\text{K},\text{完美晶体})=0$

8. 规定熵与标准熵

规定熵：以 S_B^*(0K，完美晶体)为始态，以温度为 T 时的指定状态 $S_B(T)$ 为末态，所算出的 1mol 物质 B 的熵变 ΔS_B 即为物质 B 在该指定状态下的摩尔规定熵 $S_B(T)$。

即 $\Delta S_B=S_B(T)-S_B(0\text{K})=S_B(T)$

标准熵：标准态下的规定熵称标准熵。以 $S_B^{\ominus}(T)$ 或 $S_m^{\ominus}(B,T)$ 表示。

9. 标准摩尔反应熵

在恒定温度 T，且各组分均处于标准态下，某反应：$0=\sum_B \nu_B B$ 的熵变，称为温度 T 时该反应的标准摩尔反应熵，用 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$ 表示，$\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$ 可由下式计算：

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B S_B^{\ominus}(T) \tag{3-23}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T_2) = \Delta_r S_m^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \tag{3-24}$$

10. 亥姆霍兹函数及吉布斯函数

(1) 亥姆霍兹函数及其判据：

$$A \equiv U-TS,\ d_{T,V}A \leqslant 0 \begin{matrix}\text{自发 (不可逆)}\\ \text{平衡 (可逆)}\end{matrix} \begin{pmatrix} T,\ V\text{ 一定} \\ W'=0 \end{pmatrix} \tag{3-25}$$

(2) 吉布斯函数及其判据：

$$G \equiv H - TS,\ \mathrm{d}_{T,p}G \leqslant 0 \begin{matrix} \text{自发（不可逆）} \\ \text{平衡（可逆）} \end{matrix} \begin{pmatrix} T,\ p\ \text{一定} \\ W'=0 \end{pmatrix} \quad (3\text{-}26)$$

11. 亥姆霍兹函数与吉布斯函数计算

(1) 一般式：$\Delta A=\Delta U-\Delta(TS)$ $\quad\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)$ (3-27)

(2) 恒温过程：$\Delta A=\Delta U-T\Delta S$ $\quad\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ (3-28)

(3) 恒熵过程：$\Delta A=\Delta U-S\Delta T$ $\quad\Delta G=\Delta H-S\Delta T$ (3-29)

(4) 恒温简单 pVT 变化：

$$\Delta A=-\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \quad \Delta G=\int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p \quad (3\text{-}30)$$

12. 热力学基本方程

$$\begin{aligned} &\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V && \mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p \\ &\mathrm{d}A=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V && \mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p \end{aligned} \quad (3\text{-}31)$$

13. 麦克斯韦方程

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V && \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ &\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T && \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \quad (3\text{-}32)$$

14. 其他重要关系式

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T && \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p \\ &\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p=T && \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S=V \\ &\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V=-S && \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T=-p \\ &\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S && \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V \end{aligned} \quad (3\text{-}33)$$

15. 补充式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{nC_{p,\mathrm{m}}}{T}\right)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-1 \quad (3\text{-}34)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u \quad (3\text{-}35)$$

16. 克拉佩龙方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_{\mathrm{m}}^{*}}{T\Delta V_{\mathrm{m}}^{*}}\text{（适用于纯组分任意两相平衡）}\qquad(3\text{-}36)$$

式中 $\Delta H_{\mathrm{m}}^{*}$ 为纯物质的摩尔相变焓，$\Delta V_{\mathrm{m}}^{*}$ 为纯物质的摩尔体积变化。

17. 克劳修斯-克拉佩龙方程

适用于汽液（或气固）平衡。

$$\frac{\mathrm{d}\ln p^{*}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}^{*}}{RT^{2}},\ \ln\frac{p_{2}^{*}}{p_{1}^{*}}=-\frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}^{*}}{R}\left(\frac{1}{T_{2}}-\frac{1}{T_{1}}\right)\qquad(3\text{-}37)$$

练 习 题

一、思考与讨论

1. 理想气体恒温可逆膨胀过程 $\Delta U=0$、$Q=-W$。说明理想气体从单一热源吸热并全部转变为功，这与热力学第二定律的开尔文表述有无矛盾？为什么？

2. 自发过程都是不可逆过程，那么反过来说“不可逆过程都是自发过程”是否正确？

3. “在可逆过程中 $\mathrm{d}S=\frac{\delta Q}{T}$，而在不可逆过程中 $\mathrm{d}S>\frac{\delta Q}{T}$，所以可逆过程的熵变大于不可逆过程的熵变。”此说法是否正确？为什么？

4. 理想气体经绝热不可逆膨胀 $\Delta S>0$，若经绝热不可逆压缩，则 $\Delta S>0$ 还是 $\Delta S<0$？为什么？

5. 1mol、373.15K、101.325kPa 的 $H_2O(l)$ 向真空蒸发为 1mol、373.15K、101.325kPa 的 $H_2O(g)$，此过程的 ΔG 是否为 0？是否说明该过程是可逆的？

6. 从卡诺循环得到什么结论？从卡诺定理又得到什么结论？推广到任意可逆循环又得到什么结论？根据什么原理引入熵函数？如何定义熵函数？

7. 试用热力学第二定律证明在 p-V 图上理想气体恒温可逆线与绝热可逆线只有一个交点。

8. 试用热力学第二定律证明在 p-V 图上理想气体两条绝热可

逆线不可能相交。

9. 写出下列公式的适用条件。

① $dS=\left(\frac{nC_{p,m}}{T}\right)dT$　　② $dS=\frac{\delta Q_r}{T}$

③ $dG=-SdT+Vdp$　　④ $dG=dH-d(TS)$

10. 指出下列过程中 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG 何者为零。

①理想气体绝热向真空膨胀；

②实际气体绝热向真空膨胀；

③理想气体恒温不可逆压缩；

④理想气体节流膨胀；

⑤实际气体绝热可逆膨胀；

⑥恒温恒压下可逆相变；

⑦恒温条件下水向真空蒸发；

⑧绝热恒容没有非体积功时发生化学变化；

⑨绝热恒压没有非体积功时发生化学变化。

11. 请简要回答下列说法错在何处。

①凡是 $\Delta G<0$ 的过程一定是自发过程，凡是 $\Delta G>0$ 的过程一定不能发生；

②系统发生任何可逆过程熵不变，系统发生任何不可逆过程熵增加；

③因为 $dG=-SdT+Vdp$，所以在恒温、恒压下发生的相变化过程和化学变化过程的 $\Delta G=0$；

④绝热不可逆由状态 A 到状态 B 过程，为求此过程的 ΔS，可在 A 与 B 之间设计一绝热可逆过程，因为绝热可逆过程 $\Delta S=0$，所以从 A 到 B 的绝热不可逆过程 $\Delta S=0$；

⑤在 373.15K、101.325kPa 下水蒸发成水蒸气的过程是可逆过程，因为可逆过程的 $\Delta S=0$，所以此过程的 $\Delta S=0$。

12. 有一化学反应 $A_2+B_2 \longrightarrow 2AB$ 在恒温、恒压下进行，因为 $Q_p=\Delta H$，所以 $\Delta S=\frac{Q_p}{T}=\frac{\Delta H}{T}$ 是否正确？为什么？

13. 热力学第二定律是否有适用范围？能否将其应用到宇宙形

成和演化过程？

14. 热力学第三定律中为什么要求必须是“完美晶体”？

15. 热“Q”不是状态函数的变化量，可逆过程的热“Q_r”是否为状态函数的变化量？可逆过程的热温商“Q_r/T”是否为状态函数的变化量？

16. 化学反应 $PCl_3(g)+Cl_2(g)$ ══ $PCl_5(g)$ 中各反应物均可视为理想气体 $\Delta_r H_m(T)=\Delta_r H_m^\ominus(T)$，$\Delta_r S_m(T)=\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 是否正确？为什么？

17. 将一冰箱全套放置在室内，然后打开冰箱门，让冰箱的制冷机运转，整个室内温度将升高、降低还是不变？为什么？

18. 实际气体绝热可逆膨胀到原体积的两倍，熵是否增加了？如果是液体绝热可逆蒸发为气体，熵是否增加了？

19. 在计算标准熵时利用公式 $S_m^\ominus(T)=\int_{0K}^{T}(C_{p,m}\mathrm{d}T/T)$，其中 $C_{p,m}$ 极低温度下可用 $C_{p,m}\approx C_{V,m}=aT^3$ 或 $C_{p,m}\approx C_{V,m}=aT^3+bT$ 计算。请说明它们的适用条件。

20. 热力学函数 A、G 是否有明确的物理意义？它们的变化量在什么情况下有特定的物理意义？

☆思考与讨论答案

1. 无矛盾，系统发生了体积变大的永久性变化，所以 $Q=-W$ 是可能的。

2. 不正确。

3. 不正确。当始终态相同时，可逆与不可逆过程的 $\mathrm{d}S$ 相同，但 δQ 不同。

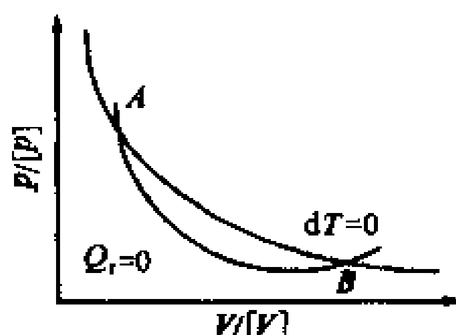


图 3-1 理想气体 p-V 图

4. $\Delta S>0$，熵增原理。

5. $\Delta G=0$，不是可逆过程。因为该过程不是恒压过程，不能用 ΔG 判据。

6. 略。

7. 假设有两个交点如图 3-1 所示。则由状态 A 经恒温可逆到 B，再经绝热可逆回到 A，整个循环过程：$\Delta U=0$，$Q>0$，$-W=Q$。说明系统经一个循环过程，只从单一热源吸热并全部转化为功，而没有其他变化，这违反了热力学第二定律，因此假设错误。

8. 与 7 类似，略。

9. ①纯 pVT 变化、恒压过程。

②任意过程。

③封闭系统、纯 pVT 变化，或 $W'=0$ 的可逆过程。

④任意过程。

10. ①Q、W、ΔU、ΔH

②Q、W、ΔU

③ΔU、ΔH

④Q、W、ΔU、ΔH

⑤Q、ΔS

⑥ΔG

⑦W

⑧Q、W、ΔU

⑨Q、ΔH

11. ①没有指明是否恒温恒压与无其功条件。

②没有指明是否为隔离系统或是绝热过程。

③$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$ 适用于纯 pVT 变化任何情况，对相变和化学变化该公式只适用于 $W'=0$ 的可逆过程。

④在 A 与 B 之间不能设计一条绝热可逆过程。

⑤该过程不是绝热可逆过程，所以 $\Delta S\neq 0$。

12. 该过程不是可逆过程 Q_p 不是可逆热，所以 $\Delta S\neq\frac{Q_p}{T}$。

13. 热力学第二定律只能用于一般宏观过程，不能将其扩展到宇宙的形成和演化过程。

14. 非完美晶体排列方式不惟一，仍有混乱度，所以不能规定其熵值为零。

15. Q_r 也不是状态函数的变化量，$\frac{Q_r}{T}$是状态函数的变化量。

16. $\Delta_r H(T)=\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$正确，$\Delta_r S(T)=\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$ 不正确。因为理想气体混合过程 $\Delta H=0$、$\Delta S\neq 0$，理想气体压力变化时 $\Delta H=0$、$\Delta S\neq 0$。

17. 升高。把室内与冰箱作为系统，$Q\approx 0$，而 $W>0$，所以 $\Delta U>0$ 说明室内温度将升高。

18. 绝热可逆过程 $\Delta S=0$，所以不论气体绝热可逆膨胀，还是液体绝热可逆蒸发，其熵不变。

19. 公式 $C_{p,m}\approx C_{V,m}=aT^3$ 用于 0～15K 的非金属，公式 $C_{p,m}\approx C_{V,m}=aT^3+$

bT 用于 0～15K 的金属。

20. 热力学函数 A、G 是为了应用上的方便人为定义的函数，没有明确的物理意义。在恒温条件下 ΔA 等于可逆功；在恒温、恒容条件下 ΔA 等于可逆的非体积功；在恒温、恒压条件下 ΔG 等于可逆的非体积功。

二、填空题

1. 1mol 理想气体在温度 T 下从 $10dm^{-3}$做恒温可逆膨胀，若其熵变为 $5.76J \cdot K^{-1}$，则其终态的体积为________。

2. 1mol 理想气体在 298K 和 101.325kPa 下做恒温可逆压缩，若过程的 ΔG 为 5966J，则其末态压力为 ________。

3. 对于只做体积功的封闭系统，$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ 的值________（填：大于零、小于零或等于零）。

4. 1mol 范德华气体在等温下从体积 V_1 膨胀到体积 V_2 的 $\Delta S=$ ________。

5. 将 50kJ 的热由 350K 的大热源传至 300K 的另一个大热源时的 $\Delta S=$ ________。

6. 理想气体与温度为 T 的大热源相接触而做恒温膨胀并吸热 Q，若所做的功是达到相同终态的最大功的 50%，则系统的 $\Delta S=$ ________。

7. 298K 下，将两种理想气体分别取 1mol 进行恒温恒压的混合，则混合前后热力学性质的变化情况为：ΔU ____ 0，ΔS ____ 0，ΔG ____ 0。（填：＞、＝或＜）

8. 298K 下，将两种理想气体分别取 $1dm^3$ 恒温混合成 $1dm^3$ 的混合气体，则混合前后热力学性质的变化情况为：ΔU ____ 0，ΔS ____ 0，ΔG ____ 0。（填：＞、＝或＜）

9. 1mol 双原子理想气体由始态 370K、100kPa 分别经：①等压过程；②等容过程；加热到 473K，则①、②两个过程下列物理量的关系是 Q_1 ________ Q_2，W_1 ________ W_2，ΔH_1 ________ ΔH_2，ΔS_1 ________ ΔS_2。（填＞、＝或＜）

10. 268K 及 101.325kPa 下，1mol 过冷液态苯凝固为固态苯，放热 $9874J \cdot mol^{-1}$，此时的熵变化为 $-35.65J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。若有

2mol 的苯发生这样的不可逆相变化，则系统的 ΔG=______。

11. 理想气体卡诺循环：

在 T-S 图上可表示为（图 3-2a）。

在 T-H 图上可表示为（图 3-2b）。

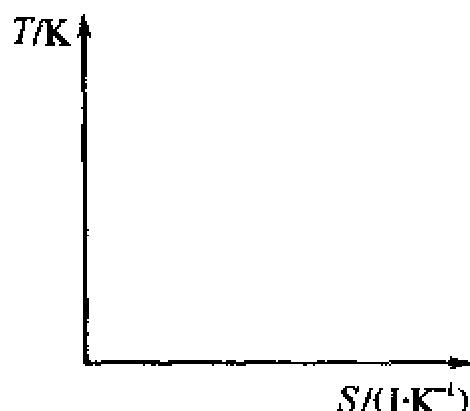


图 3-2a 理想气体卡诺循环 T-S 图

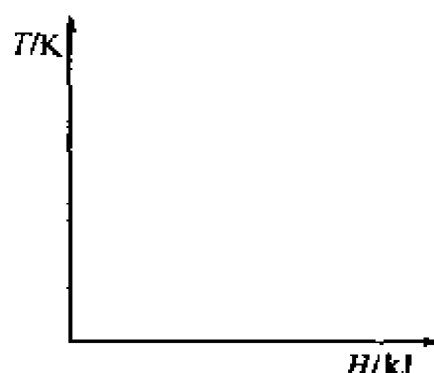


图 3-2b 理想气体卡诺循环 T-H 图

12. 某气体的摩尔定压热容和摩尔定容热容分别为 $C_{p,m}$、$C_{V,m}$

①在 S-T 图上画出等压升温线，等容升温线（图 3-3）。

②图中某温度下等压线与等容线斜率之比为______。

13. 有一绝热恒容体系，中间隔板为导热壁，如图 3-4 所示。右边容积为左边容积的 2 倍，若两气体的摩尔定容热容均为$C_{V,m}$=28.03J·mol^{-1}，且气体均可视作理想气体。若不抽掉隔板，体系达平衡后的熵变为 ΔS_1，抽掉隔板体系达平衡后的熵变为 ΔS_2，则 ΔS_1 ______ ΔS_2。（填：＞、＝或＜）

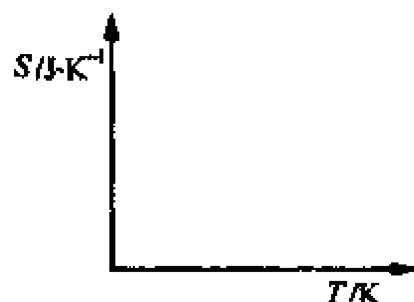


图 3-3 某气体等压等容升温线示意图

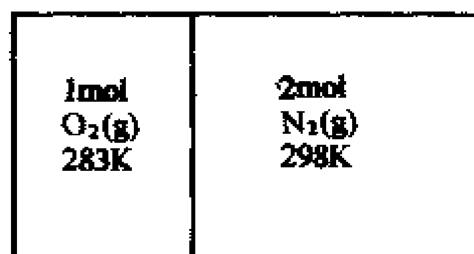


图 3-4 绝热定容体系示意图

14. 1mol 理想气体从同一始态 I (p_1, V_1, T_1)分别经绝热可逆和

绝热向真空自由膨胀至相同的 V_2，其相应的终态为 Ⅰ(p_2,V_2,T_2)及 Ⅱ(p_3,V_2,T_3)，则在两个终态间的关系是：T_2 ______ T_3，p_2 ______ p_3，S_2 ______ S_3。(填>、=或<)

15. 323.15K 时水的饱和蒸气压为 13.33kPa，若 1mol 水在 323.15K，13.33kPa 的条件下向真空蒸发为 323.15K，13.33kPa 的水蒸气，则此过程的 ΔU ______ 0、ΔH ______ 0、ΔS ______ 0、ΔA ______ 0、ΔG ______ 0。(填>、=或<)

16. 有 1mol 理想气体，始态温度为 T_1，体积为 V_1，经下述不同过程达到终态，终态体积均为 $2V_1$，则系统的熵变分别为：

①等温不可逆膨胀，ΔS ______ 0；

②绝热等外压膨胀，ΔS ______ 0；

③绝热可逆膨胀，ΔS ______ 0。(填空：>、=或<)

17. 若用一两相平衡 $H_2O(l)=H_2O(g)$来做卡诺热机的工作介质。第一步恒温可逆膨胀过程水在 400K 吸热 39.33kJ，第二步绝热可逆膨胀过程终态温度为 300K，已知水在 300K 时的摩尔蒸发焓为 $\Delta_{vap}H=43.15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则第三步恒温压缩可逆过程中有______ mol 水蒸气凝结为水。

18. 水的饱和蒸气压与温度的关系为：$\ln(p/\text{kPa})=A-4883.8/(T\cdot\text{K}^{-1})$。则 $A=$______，水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H=$__________，250K 时水的饱和蒸气压为______。

19. 理想气体经节流膨胀后，ΔU ______ 0，ΔS ______ 0，ΔG ______ 0。(填>、=或<)

20. 某气体符合状态方程 $p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{TV^2}$，对该气体 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=$ __________。

☆填空题答案

1. 20dm^{-3}　　2. 1.126×10^3kPa　　3. 大于零

4. $R\ln\frac{V_2-b}{V_1-b}$mol　　5. $23.81\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$　　6. $\frac{2Q}{T}$

7. = > <　　8. = = =　　9. > < = >

10. −639.6J

11.

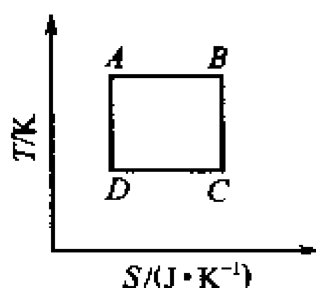


图 3-5a　卡诺循环 T-S 图答案

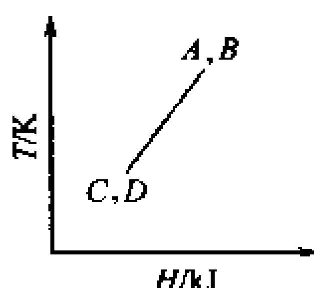


图 3-5b　卡诺循环 T-H 图答案

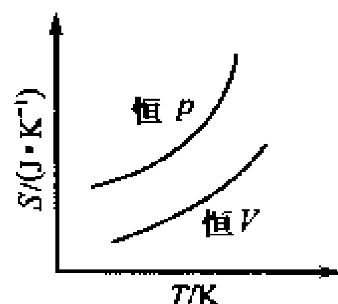


图 3-6　等压、等容升温线答案

12. ②$\frac{C_p}{C_V}$

13. $<$　　14. $<$　$<$　$<$　　15. $>$　$>$　$>$　$<$　$=$

16. $>$　$>$　$=$　　17. 0.6836　　18. 17.71　40.60kJ·mol^{-1}

19. $=$　$>$　$<$　　20. $\frac{nR}{V-nb}+\frac{n^2a}{T^2V^2}$

三、选择题

1. 隔离系统内发生的可逆变化过程（　　）。

A. $\Delta S=0$，ΔS（环）$=0$　　B. $\Delta S>0$，ΔS（环）$=0$

C. $\Delta S=0$，ΔS（环）>0　　D. $\Delta S>0$，ΔS（环）>0

2. 实际气体经一不可逆循环（　　）。

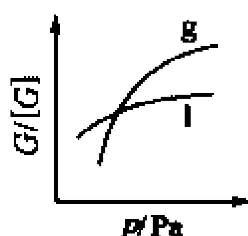
A. $\Delta S=0$，$\Delta U>0$　　B. $\Delta S>0$，$\Delta U>0$

C. $\Delta S=0$，$\Delta U=0$　　D. $\Delta S>0$，$\Delta U=0$

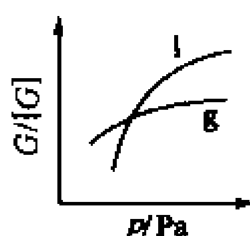
3. 理想气体向真空膨胀时（　　）。

A. $\Delta U=0$，$\Delta S=0$，$\Delta G=0$　　B. $\Delta U>0$，$\Delta S>0$，$\Delta G>0$

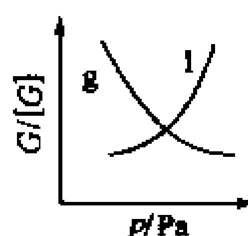
C. $\Delta U<0$，$\Delta S<0$，$\Delta G<0$　　D. $\Delta U=0$，$\Delta S>0$，$\Delta G<0$



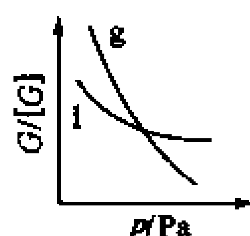
A



B



C



D

图 3-7　习题 4 图

4. 对于单组分系统，温度一定时，下列图形（图 3-7）正确的是：

5. 理想气体由状态 1 向真空膨胀至状态 2，下列哪个状态函数的变化可用于判别过程的自发性？

A. ΔG　　B. ΔS　　C. ΔA　　D. ΔH

6. 过冷水结成同温度下冰，则该过程中（　　）。

A. $\Delta S_{系}>0$　　B. $\Delta S_{系}+\Delta S_{环}>0$

C. $\Delta S_{环}<0$　　D. $\Delta S_{系}+\Delta S_{环}<0$

7. 1mol 理想气体经过一个恒温可逆压缩过程，则该过程（　　）。

A. $\Delta G>\Delta A$　　B. $\Delta G=\Delta A$　　C. $\Delta G<\Delta A$　　D. 无法比较

8. 某系统经任一循环过程，系统与环境所交换的热与温度的关系可表示为（　　）。

A. $\oint \frac{\delta Q}{T}=0$　　B. $\oint \frac{\delta Q}{T}\geqslant 0$ 不 可

C. $\oint \frac{\delta Q}{T}\leqslant 0$ 不 可　　D. $\frac{Q_1+Q_2}{Q_1}>1$

9. 下列各式中对理想气体何式不为零（　　）。

A. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$　B. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$　C. $\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T$　D. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$

10. 在 298K 时已知气相反应 $2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 $-514.2kJ \cdot mol^{-1}$，则发生 1mol 反应的 $\Delta A^\ominus$（　　）。

A. $\Delta A^\ominus=-514.2kJ \cdot mol^{-1}$　B. $\Delta A^\ominus=0$

C. $\Delta A^\ominus>-514.2kJ \cdot mol^{-1}$　D. $\Delta A^\ominus<-514.2kJ \cdot mol^{-1}$

11. 欲使一过程的 $\Delta G=0$，应满足的条件是（　　）。

A. 可逆绝热过程

B. 恒容绝热且只作膨胀功的过程

C. 恒温恒压且只作膨胀功的可逆过程

D. 恒温恒容且只作膨胀功的可逆过程

12. 在恒温恒压不作非体积功的情况下，下列哪个过程肯定可以自发进行（　　）。

A. $\Delta H>0$，且 $\Delta S>0$　　B. $\Delta H>0$，且 $\Delta S<0$

C. $\Delta H<0$，且 $\Delta S>0$　　　　D. $\Delta H<0$，且 $\Delta S<0$

13. 已知金属铝的熔点 T_f 为 933K，熔化热 $\Delta_{fus}H_m$ 为 10619J・mol^{-1}，若其液态和固态时的摩尔定压热容 $C_{p,m}$（l）和 $C_{p,m}$（s）分别为 34.3 和 32.8J・K^{-1}・mol^{-1}，则当铝从 873K 加热到 973K 时，其熵变化为（　　）。

A. 1.46J・K^{-1}・mol^{-1}　　　　B. 5.15J・K^{-1}・mol^{-1}

C. 7.20J・K^{-1}・mol^{-1}　　　　D. 15.0J・K^{-1}・mol^{-1}

14. 下列说法中，哪一种是不正确的（　　）。

A. 隔离物系中的熵永不减少

B. 在绝热过程中物系的熵决不会减少

C. 物系处于平衡态时熵值最大

D. 任何热力学过程不可能出现 $\Delta S_{总}<0$

15. 1mol N_2 在 $p_1=101325$Pa，$T_1=298$K，$S_1=191.5$J・K^{-1}的初态，经可逆或不可逆的绝热膨胀，使温度降到 250K。若 N_2 可以看做理想气体，则比较这两种过程，相同的量将是（　　）。

A. 终态压力 p_2　　　　B. 终态熵 S_2

C. 过程的 ΔG　　　　D. 过程的 ΔH

16. 在实际气体绝热可逆膨胀过程中（　　）。

A. $\Delta S>0$　　B. $\Delta S<0$　　C. $\Delta U>0$　　D. $\Delta U<0$

17. 理想气体经一个不可逆循环过程，则（　　）。

A. ΔS(系)>0　　　　B. ΔS(环)>0

C. ΔS(系)<0　　　　D. ΔS(环)<0

18. 气体 CO 与 O_2 在一坚固的绝热箱内发生化学反应，系统的温度升高，该过程（　　）。

A. $\Delta U=0$，　B. $\Delta H=0$　　C. $\Delta S=0$　　D. $\Delta G=0$

19. 对于封闭系统纯 pVT 变化过程，$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ 的值（　　）。

A. 大于零　　B. 小于零　　C. 等于零　　D. 正负不定

20. 在 101.325kPa 下，－10℃时过冷水结成冰是一个自发过程，该过程中（　　）。

A. $\Delta S=0$，$\Delta G=0$　　B. $\Delta S>0$，$\Delta G<0$

C. $\Delta S<0$，$\Delta G<0$　　D. $\Delta S>0$，$\Delta G>0$

☆选择题答案

1. A　2. C　3. D　4. A　5. B　6. B　7. B　8. C

9. D　10. C　11. C　12. C　13. D　14. C　15. D　16. D

17. B　18. A　19. B　20. C

四、证明题

1. 证明真实气体的纯 pVT 变化过程：

$$①\Delta U=\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+\int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\mathrm{d}V$$

$$②\Delta H=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+\int_{p_1}^{p_2}\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p$$

$$③\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T+\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V$$

证明：

①由 $U=U(T,V)$ 可得：

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=nC_{V,\mathrm{m}}$$

又因为　$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$

所以　$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$

$$\mathrm{d}U=nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\mathrm{d}V$$

$$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+\int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\mathrm{d}V$$

②由 $H=H(T,p)$ 可得：

$$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=nC_{p,\mathrm{m}}$$

又因为　$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$

所以　$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+V$

$$\therefore \mathrm{d}H = nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]\mathrm{d}p$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + \int_{p_1}^{p_2}\left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]\mathrm{d}p$$

③由 $S=S(T,V)$ 可得：

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T},\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

所以

$$\mathrm{d}S = \frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T + \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

2. 证明对满足$\left(p+\frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)(V_\mathrm{m}-b)=RT$ 方程式的范德华气体：

① $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V_\mathrm{m}-b}$$

② $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}$$

证明：对于范德华气体，满足状态方程式：$\left(p+\frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)(V_\mathrm{m}-b)=RT$

① $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial\left(p+\frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)}{\partial T}\right]_V = \frac{R}{V_\mathrm{m}-b}$$

② $$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p,\text{又}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

则

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$= p + \frac{a}{V_\mathrm{m}^2} - p = \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}$$

3. 证明下列各式：

①$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p$

②$\mu_{\text{J-T}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]$

证明

①**根据热力学原理**

$$C_{p,m}-C_{V,m}=\left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

$$=\left[\frac{\partial(U_m+pV_m)}{\partial T}\right]_p-\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

$$=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V+p\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

由 $dU_m=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T dV_m$ 可得：

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

$$C_{p,m}-C_{V,m}=\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p\left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T+p\right]$$

由 $$dU_m=TdS_m-pdV_m$$

得 $$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T=T\left(\frac{\partial S_m}{\partial V_m}\right)_V-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

所以 $$C_{p,m}-C_{V,m}=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

②由 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=-1$ 可得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=nC_{p,m}=C_p$$

又 $dH=TdS+Vdp\Rightarrow\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V\Rightarrow\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+V$

所以 $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V\right]$$

4. 已知 1mol 单原子理想气体的 A 函数为：

$A_m=RT\left[\ln\left(\frac{p}{T^{3/2}}\right)-(a+1)\right]$其中 a 为常数，请导出 S_m，U_m，H_m，G_m，$C_{p,m}$及 $C_{V,m}$表达式。

解：$S_m=-\left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_V=-\left[R\ln\frac{p}{T^{3/2}}-R(a+1)+RT\left(-\frac{3}{2}\frac{1}{T}\right)\right]$

$$=R\left[\left(a+\frac{5}{2}\right)-\ln\frac{p}{T^{3/2}}\right]$$

$$G_m=A_m+pV_m=A_m+RT=RT\left(\ln\frac{p}{T^{3/2}}-a\right)$$

$$H_m = G_m + TS_m = \frac{5RT}{2}$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2}R$$

$$U_m = A_m + TS_m = \frac{3}{2}RT$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

5. 对纯物质的纯 pVT 化过程，证明：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = \left\{SV\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Big/ \left[-S + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] - p\right\}^{-1}$$

证：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_G = \left[\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_G\right]^{-1}$$

$dA = -SdT - pdV$ 所以：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_G = \left[-S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_G - p\right]^{-1} = \left[S\frac{(\partial G/\partial V)_T}{(\partial G/\partial T)_V} - p\right]^{-1}$$

$\because dG = -SdT + Vdp$ 则

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_G = \left\{SV\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Big/ \left[-S + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] - p\right\}^{-1}$$

五、综合应用题

1. 在 T-S 图上，表示理想气体卡诺循环，并用图上面积表示：

①等温可逆压缩过程的功；

②一个卡诺循环过程的功；

③两个绝热可逆过程的 ΔG 之和。

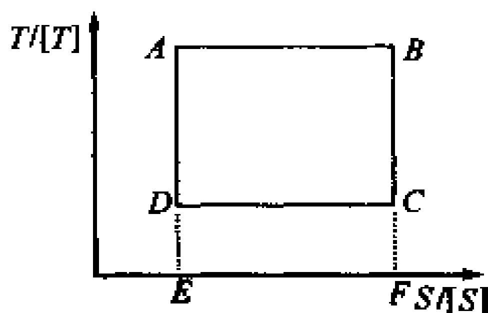


图 3-8 理想气体卡诺循环

解：卡诺循环 $A \to B \to C \to D \to A$ 的 T-S 图见图 3-8 所示。

①理想气体等温可逆过程：

$$dU = 0,\ \delta Q_r = -\delta W_r,\ \delta Q_r = TdS$$

$$\therefore \delta W = -TdS$$

$C \to D$ 过程：$W = \int_{S_C}^{S_D} -T_C dS = \int_{S_D}^{S_C} T_C dS$ 等于 $DCFED$ 所围面积即 DC 线下的面积

②循环过程： $\Delta U = 0,\ Q = Q_1 + Q_2$

$$Q_1=T_A\Delta S_{AB},Q_2=T_C\Delta S_{CD}=\quad T_C\Delta S_{AB}$$

$$-W=Q_1+Q_2=(T_A-T_C)\Delta S_{AB}$$等于 $ABCDA$ 所围面积

一个卡诺循环过程做的功 $-W$ 等于 $ABCDA$ 所围面积。

③ $$\Delta_B^C G+\Delta_D^A G=-(\Delta_A^B G+\Delta_C^D G)$$

$$\Delta_A^B G=\Delta_A^B H-T_A\Delta_A^B S$$

理想气体恒温过程 $\Delta_A^B H=0$

所以： $\Delta_A^B G=-T_A\Delta_A^B S$

同理可证： $\Delta_C^D G=-T_C\Delta_C^D S$

$$\Delta_C^D G=-T_C\Delta_C^D S=T_C\Delta_A^B S$$

$$\Delta_B^C G+\Delta_D^A G=-(-T_A\Delta_A^B S+T_C\Delta_A^B S)=(T_A-T_C)\Delta_A^B S$$

$$=\Delta_A^D T\Delta_A^B S=ABCD$$

$\Delta_B^C G+\Delta_D^A G$ 等于 $ABCDA$ 所围面积。

2. 某热机的工作介质为理想气体，绝热指数为 γ，经这样一个循环，由压力分别为 p_1 和 p_2 的两个等压过程和两个绝热可逆过程。求该热机的效率 η。

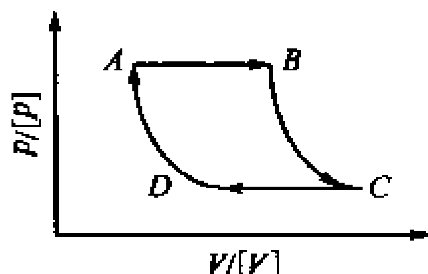


图 3-9 热机循环过程

解：设该热机循环过程如图 3-9 所示。

$A\to B$ 等压吸热过程：$Q_1=nC_{p,m}(T_B-T_A)$

$C\to D$ 等压放热过程：$Q_2=nC_{p,m}(T_D-T_C)$

$$\eta=\frac{-W}{Q_1}=\frac{Q_1+Q_2}{Q_1}=\frac{nC_{p,m}(T_B-T_A)+nC_{p,m}(T_D-T_C)}{nC_{p,m}(T_B-T_A)}$$

$$=1-\frac{T_C-T_D}{T_B-T_A} \tag{1}$$

$B\to C$ 过程的绝热可逆过程：

$$T_B^\gamma p_1^{1-\gamma}=T_C^\gamma p_2^{1-\gamma}$$

同理： $$T_A^\gamma p_1^{1-\gamma}=T_D^\gamma p_2^{1-\gamma}$$

$$\frac{T_D}{T_A}=\frac{T_C}{T_B}=\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

所以$\frac{T_C-T_D}{T_B-T_A}=\frac{T_D}{T_A}=\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$代入式（1）得

$$\eta=1-\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

3. ①用一可逆热泵，使一建筑维持在 22 ℃，室外温度为 3 ℃。

若每天热损失 10^9J·d^{-1}，机械摩擦使热泵效率减半，求热泵功率。

②若用电炉直接加热，求功率。

解：①$W(理)=Q\eta=10^9\ \frac{295-276}{295}\text{J}\cdot\text{d}^{-1}=6.44\times10^7\text{J}\cdot\text{d}^{-1}$

$$-W(实)=\frac{W(理)}{50\%}(6.44\times10^7/50\%)\text{J}\cdot\text{day}^{-1}$$

$$=1.288\times10^8\text{J}\cdot\text{day}^{-1}$$

$$=1491\text{J}\cdot\text{s}^{-1}=1.491\ (\text{kW})$$

②$-W$（电炉）$=\frac{10^9\times10^{-3}}{24\times3600}\text{kW}=11.57\text{kW}$

4. 现有两个物体 A 与 B，热容均为 $C=1000\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，始态温度分别为 $T_A=0$ ℃和 $T_B=100$ ℃。在下列两种情况下分别求终态温度 T，内能变化 ΔU 和熵变化 ΔS。

①放在一起接触（没有热损失）达平衡；

②用可逆热机在其间工作使之平衡。

解：①

$$W=0,\ Q=0$$

所以 $$\Delta U=0$$

$$T=\frac{T_A+T_B}{2}=\frac{0+100}{2}℃=50\ ℃=323\text{K}$$

$$\Delta S=C\ln\frac{T}{T_A}+C\ln\frac{T}{T_B}$$

$$\Delta S=\left(1000\ln\frac{323}{273}+1000\ln\frac{323}{373}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=24.25\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

② $$\Delta S=0\qquad C\ln\frac{T}{T_A}+C\ln\frac{T}{T_B}=0$$

∴ $$\ln\frac{T^2}{T_AT_B}=0\qquad\therefore T=\sqrt{T_AT_B}$$

$$T=\sqrt{373\times273}\text{K}=319\text{K}$$

$$\Delta U=C(T-T_A)+C(T-T_B)=[1000(319-273)+1000(319-373)]\text{J}$$
$$=-8000\text{J}$$

5. 两块大小、材料相同的金属块（热容 C_p 为常数）温度分别为 T_1 和 T_2，将两者相接触，使之达到热平衡。试求它们的熵变，并判断此过程是否能自发进行。

解：设 $T_1<T_2$，终态温度为 $T=(T_1+T_2)/2$

$$\Delta S=\int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T+\int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$

$$=C_p\left(\ln\frac{T_1+T_2}{2}-\ln T_1+\ln\frac{T_1+T_2}{2}-\ln T_2\right)=C_p\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

因为 $(T_1+T_2)^2-4T_1T_2=(T_2-T_1)^2>0$，$(T_1+T_2)^2>4T_1T_2>0$ 所以 $\Delta S>0$

此过程环境熵变为零、$\Delta S>0$，所以可以自发进行。

6. 1mol 理想气体连续经历下列过程：

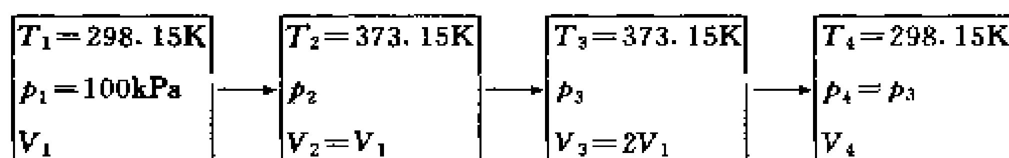
①由 100kPa、25 ℃等容加热到 100 ℃；

②绝热向真空膨胀至体积增大一倍；

③恒压冷却到温度为 25 ℃。

求总过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。

解：三个过程用框图表示如下：



①是恒容过程，所以

$$\frac{p_1}{p_2}=\frac{T_1}{T_2}\quad p_2=\frac{T_1}{T_2}p_1=\frac{373.15}{298.15}\times100\text{kPa}=125.16\text{kPa}$$

②理想气体向真空膨胀温度不变，所以

$$p_2V_2=p_3V_2\quad\therefore p_3=\frac{p_2V_2}{V_3}=p_2\frac{V_1}{2V_1}=62.58\text{kPa}$$

③恒压过程：

$$p_4=p_3=62.58\text{kPa}$$

$$T_4=T_1\qquad\Delta U=\Delta H=0$$

$$\Delta S=-nR\ln\frac{p_4}{p_1}=-1\times8.34\ln\frac{62.58}{100}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=3.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=-T\Delta S=-298.15\times3.90\text{J}=-1162\text{J}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=\Delta A=-1162\text{J}$$

$$W=W_1+W_2+W_3$$

$$W_1=0,W_2=0,W_3=-p_3(V_4-V_3)=-nR(T_4-T_3)$$

$$W=W_3=-nR(T_4-T_3)=-1\times 8.314(298.15-373.115)\text{J}=623.55\text{J}$$

$$Q=\Delta U-W=-W=-623.55\text{J}$$

7. 0.5mol 的 $N_2(g)$（可视为理想气体，$C_{V,m}=2.5R$），由 27 ℃、10dm³ 经恒温可逆压缩至 $V_2=1\text{dm}^3$，再经绝热可逆膨胀使终态体积恢复至始态。求整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS。

解：

先求 T_3

$$\Delta_2 S=nC_{V,m}\ln\frac{T_3}{T_2}+nR\ln\frac{V_3}{V_2}=0$$

则 $$\frac{5}{2}R\ln\frac{T_3/\text{K}}{300}+R\ln\frac{10}{1}=0 \quad T_3=119\text{K}$$

$$Q=Q_1+Q_2=Q_1=nRT_1\ln\frac{V_2}{V_1}=0.5\times 8.314\times 300\ln\frac{1}{10}\text{J}=-2872\text{J}$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_3-T_1)=0.5\times\frac{5}{2}\times 8.314(119-300)\text{J}=-1881\text{J}$$

$$\Delta H=nC_{p,m}(T_3-T_1)=0.5\times\frac{7}{2}\times 8.314(119-300)\text{J}=-2633\text{J}$$

$$W=\Delta U-Q=991\text{J}$$

$$\begin{aligned}\Delta S&=\Delta S_1+\Delta S_2\\&=\Delta S_1=nR\ln\frac{V_2}{V_1}\\&=0.5\times 8.314\ln\frac{1}{10}\text{J/K}\\&=-9.57\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

8. 有 1mol 理想气体，进行下述可逆循环：

①从状态 $A(T_1,p_1)$经恒温可逆膨胀达状态 $B(T_1,p_2)$；

②从状态 $B(T_1,p_2)$经恒压可逆降温达状态 $C(T_2,p_2)$；

③从状态 $C(T_2,p_2)$经绝热可逆恢复到状态 $A(T_1,p_1)$。

试问：

①在 p-V 图和 T-S 图上画出此循环过程的示意图；

②用 T、p 和 $C_{p,m}$等基本参数来表示 T-S 图中 ABC 所包围面积的解析式；并说明所包围面积的物理意义。设理想气体的 $C_{p,m}$不随温度而变化。

解：①

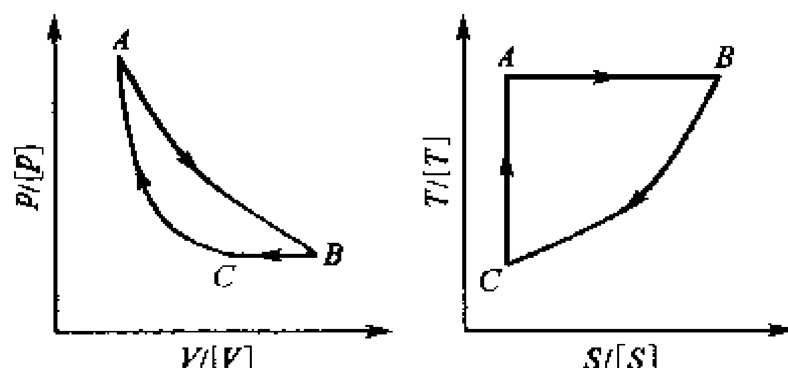


图 3-10 理想气体可逆循环

②T-S 图中 ABC 所包围面积 $=\overline{AB}$ 线下的面积 $-\overline{CB}$ 线下的面积

$\overline{AB}$ 线下的面积 $=T_1(S_B-S_A)=Q_{A\text{-}B}=RT\ln\dfrac{p_1}{p_2}$

$\overline{CB}$ 线下的面积 $=\displaystyle\int_{S_C}^{S_B}T\mathrm{d}S=-\int_{S_B}^{S_C}T\mathrm{d}S=-Q_{B\text{-}C}=-C_{p,m}(T_2-T_1)$

所以：

T-S 图中 ABC 所包围面积 $=RT\ln\dfrac{p_1}{p_2}+C_{p,m}(T_2-T_1)$

9. 1mol，400K，3.282dm^3，10×10^5Pa 的 N_2（视为理想气体，$C_{V,m}=\dfrac{5}{2}R$）分别经绝热可逆膨胀与绝热反抗恒外压膨胀到终态，已知此二过程的内能改变值均为 $\Delta U=-415.7$J。请分别求出这两过程终态的温度、压力以及它们的状态变化时的 ΔH，ΔS。

解：因为理想气体的内能仅是温度的函数，所以这两个过程终态温度相同

$$\Delta U=1\times\frac{5}{2}\times8.314(T_2-400)=-415.7\text{J}$$

求得 $\qquad T_2=380\text{K}$

①绝热可逆膨胀

$$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R}=1.4$$

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$$

$$400\ (3.282)^{1.4-1}=380V_2^{1.4-1}$$

$$V_2=3.731\text{dm}^3$$

$$p_2=\frac{1\times8.314\times380}{3.731\times10^{-3}}\text{Pa}=8.47\times10^5\text{Pa}$$

$$\Delta H_1 = 1\times\frac{7}{2}\times 8.314(380-400)\text{J}=-582\text{J}$$

$$\Delta S_1=0$$

②绝热反抗恒外压

$$-415.7=-\frac{p_2'}{\text{Pa}}\left(\frac{1\times 8.314\times 380}{p_2'/\text{Pa}}-\frac{1\times 8.314\times 400}{10\times 1.013\times 10^5}\right)$$

$$p_2'=8.36\times 10^5\text{Pa}$$

$$\Delta H_2=\Delta H_1=-582\text{J}$$

$$\Delta S_2=nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$=1\times\frac{7}{2}\times 8.314\ln\frac{380}{400}+1\times 8.314\ln\frac{10\times 10^5}{8.25\times 10^5}$$

$$=0.104\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

10. 1mol、298K、1013.25kPa 理想气体（$C_{V,m}=20.79$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$），用 348K 的恒温热源，在 506.625kPa 恒定外压下加热至与外界平衡。求 ΔS、ΔS(环)、ΔS(隔)。

解：

$$\Delta S=nC_{V,m}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)+nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S=\left(1\times 20.79\ln\frac{348}{298}+1\times 8.314\ln\frac{348/506.625}{298/1013.25}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=10.277\text{J/K}$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=[1\times 20.79(348-298)]\text{J}=1039.5\text{J}$$

$$W=-p(\text{环})(V_2-V_1)=-p(\text{环})\left(\frac{nRT_2}{p_2}-\frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$=\left[-506.625\left(\frac{1\times 8.314\times 348}{506.625}-\frac{1\times 8.314\times 298}{1013.25}\right)\right]\text{J}$$

$$=-1654.5\text{J}$$

$$Q=\Delta U-W=(1039.5+1654.5)\text{J}=2694\text{J}$$

$$\Delta S(\text{环})=-Q/T(\text{环})=-2694\text{J}/348\text{K}^{-1}=-7.741\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{隔})=\Delta S+\Delta S(\text{环})=(10.277-7.741)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=2.536\text{J}\cdot\text{K}^{-1}>0$$

隔离系统 ΔS（隔）>0 为自发过程

11. 5mol 某理想气体由 298K、100kPa 经一绝热可逆和一恒容过程变化至终态为 596K，300kPa，求整个过程的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。（已知 $C_{p,m}=29.12\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$S_m^\ominus(298\text{K})=191.6$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$）

解：

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1)$$
$$= 5\times(29.12 - 8.314)(596 - 298)\text{J} = 31.00\text{kJ}$$
$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 43.39\text{kJ}$$
$$\Delta S = nC_{p,m}\ln(T_2/T_1) - nR\ln(p_1/p_2)$$
$$= [5\times 29.12\ln(596/298) - 5\times 8.314\ln(100/300)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$= 145.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$S_1 = nS_m^{\ominus} = (5\times 191.6)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 958\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$S_2 = S_1 + \Delta S = (958 + 145.76)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 1103.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$\Delta(TS) = T_2S_2 - T_1S_1 = (596\times 1103.76 - 298\times 958)\text{J} = 372.36\times 10^3\text{J}$$
$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = (31.00 - 372.36)\text{kJ} = -341.36\text{kJ}$$
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = (43.39 - 372.36)\text{kJ} = -328.97\text{kJ}$$

12. 2mol 某双原子理想气体，$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$，$S_m^{\ominus}(298\text{K}) = 205.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。从 298K、100kPa 的始态，沿 pT＝常数的途径可逆压缩到 200kPa 的终态，求该过程的 W、Q、ΔU、ΔH、ΔS 和 ΔG。

解：

始态：$p_1 = 100\text{kPa}$　　$T_1 = 298\text{K}$

$S_1 = nS_m^{\ominus}(298\text{K}) = 2\times 205.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 410.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

终态：　$p_2 = 200\text{kPa}$　　$T_2 = \frac{T_1p_1}{p_2} = \frac{298\times 100}{200}\text{K} = 149\text{K}$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 2\times\frac{5}{2}\times 8.314(149 - 298)\text{J} = -6194\text{J}$$
$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2\times\frac{7}{2}\times 8.314(149 - 298)\text{J} = -8672\text{J}$$
$$\Delta S = nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$
$$= \left(2\times\frac{7}{2}\times 8.314\ln\frac{149}{298} - 2\times 8.314\ln\frac{200}{100}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$= -51.87\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$S_2 = S_1 + \Delta S = (410.2 - 51.87)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 358.33\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$\Delta G = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) = [8672 - (149\times 358.33 - 298\times 410.2)]\text{J}$$
$$= 77520\text{J}$$
$$\delta Q_r = \text{d}U - \delta W = nC_{V,m}\text{d}T + p\text{d}V$$
$$C_m = \frac{\delta Q_r}{n\text{d}T} = C_{V,m} + \frac{p}{n}\frac{\text{d}V}{\text{d}T} = \frac{5}{2}R + \frac{p}{n}\frac{\text{d}V}{\text{d}T} \qquad (1)$$

对理想气体：$p = nRT/V$ 代入 $pT = p_1T_1$＝常数，可得：$V = \frac{nRT^2}{p_1T_1}$

所以：$\frac{dV}{dT}=\frac{2nRT}{p_1T_1}$，将其代入式（1）可得

$$C_m=\frac{5}{2}R+\frac{p}{n}\times\frac{2nRT}{p_1T_1}=\frac{9}{2}R$$

$$Q_r=nC_m(T_2-T_1)=2\times\frac{9}{2}\times 8.314(149-298)\text{J}=-11149\text{J}$$

$$W_r=\Delta U-Q_r=(-6194+11149)\text{J}=4955\text{J}$$

13. 某单原子理想气体 $C_{V,m}=1.5R$，沿着一可逆途径加热，其摩尔热容为 $C_m=R$。求此途径的过程方程表达式。

解：

$$W_r=-p\text{d}V$$

$$\delta Q_r=\text{d}U-\delta W_r=nC_{V,m}\text{d}T+p\text{d}V$$

由于 $p=\frac{nRT}{V}$，则 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$

$$\delta Q_r=n\,\frac{3}{2}R\text{d}T+\frac{nRT}{V}\text{d}V$$

$$R=C_m=\frac{\delta Q_r}{n\text{d}T}=\frac{3}{2}R+\frac{RT}{V}\cdot\frac{\text{d}V}{\text{d}T}=\frac{3}{2}R+R\,\frac{\text{d}\ln V}{\text{d}\ln T}$$

所以 $-\frac{1}{2}=\frac{\text{d}\ln V}{\text{d}\ln T}$　　　$\text{d}\ln V+\frac{1}{2}\text{d}\ln T=0$

$$\text{d}[\ln VT^{1/2}]=0$$

所以　$VT^{1/2}=$常数

所求过程方程为：$VT^{1/2}=$常数

14. 一坚固的绝热箱内（如图 3-11 所示）中间有一隔板，左边放入 1mol、200kPa、320K 的 N_2 (g)，$C_{V,m}$ (N_2) $=\frac{5}{2}R$；右边放入 1mol、100kPa、360K 的 Ar（g），$C_{V,m}$ (Ar) $=\frac{3}{2}$R。求抽去隔板后的终态温度、压力及过程的 ΔS。

1mol N_2 (g) 200kPa 320K	1mol Ar (g) 100kPa 360K

图 3-11　系统示意图

解： $V_{左}=\frac{n(N_2)RT_1(N_2)}{p_1(N_2)}=\frac{1\times 8.314\times 320}{200\times 10^3}\text{m}^3=13.30\times 10^{-3}\text{m}^3$

$$V_{右}=\frac{n(\text{Ar})RT_1(\text{Ar})}{p_1(\text{Ar})}=\frac{1\times 8.314\times 360}{200\times 10^3}\text{m}^3=29.93\times 10^{-3}\text{m}^3$$

$V=V_{左}+V_{右}=43.23\times10^{-3}\mathrm{m}^3$

混合过程 $Q=0$，$W=0$，所以 $\Delta U=0$

$$\Delta U=n(N_2)C_{V,m}(N_2)[T_2-T_1(N_2)]+n(Ar_2)C_{V,m}(Ar)[T_2-T_1(Ar)]=0$$

$$1\times\frac{5}{2}R(T_2-320\mathrm{K})+1\times\frac{3}{2}R(T_2-360\mathrm{K})=0$$

所以

$$T_2=335\mathrm{K}\quad p_2=\frac{nRT_2}{V}=\frac{2\times8.314\times335}{43.23\times10^{-3}}\mathrm{Pa}=128.85\times10^3\mathrm{Pa}=128.85\mathrm{kPa}$$

该过程为不同种气体混合：$\Delta S=\Delta S(N_2)+\Delta S(Ar)$

$$\Delta S(N_2)=n(N_2)C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1(N_2)}+n(N_2)R\ln\frac{V}{V_{左}}$$

$$=\left(1\times\frac{5}{2}\times8.314\ \ln\frac{335}{320}+1\times8314\ \ln\frac{43.23\times10^{-3}}{13.30\times10^{-3}}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=10.75\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S(Ar)=n(Ar)C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1(Ar)}+n(Ar)R\ln\frac{V}{V_{右}}$$

$$=\left[1\times\frac{3}{2}\times8.314\ \ln\frac{335}{360}+1\times8.314\ \ln\frac{43.23\times10^{-3}}{29.93\times10^{-3}}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=2.16\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S=\Delta S(Ar)+\Delta S(N_2)=12.91\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

15. 上题（14 题）中若将右边气体 $Ar(g)$ 换成 $N_2(g)$，求抽去隔板后的终态温度、压力及过程的 ΔS。

解：

$V_{左}=13.30\times10^{-3}\mathrm{m}^3$，$V_{右}=23.93\times10^{-3}\mathrm{m}^3$，$V=43.23\times10^{-3}\mathrm{m}^3$

该过程　　$Q=0$，$W=0$，$\Delta U=0$

$$\Delta U=n(左)C_{V,m}[T_2-T_1(左)]+n(右)C_{V,m}[T_2-T_1(右)]=0$$

$$1\times C_{V,m}(T_2-320\mathrm{K})+1\times C_{V,m}(T_2-360\mathrm{K})=0$$

$$T_2=340\mathrm{K}$$

$$p_2=\frac{nRT_2}{V}=\frac{2\times8.314\times340}{43.23\times10^{-3}}\mathrm{Pa}=130.78\times10^3\mathrm{Pa}=130.78\mathrm{kPa}$$

该过程为同种气体混合：

$$\Delta S=\Delta S(左)+\Delta S(右)$$

$$\Delta S(左)=n(左)C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1(左)}-n(左)R\ln\frac{p_2}{p_1(左)}$$

$$=\left(1\times\frac{7}{2}\times8.314\ \ln\frac{340}{320}-1\times8.314\ \ln\frac{130.78}{200}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$=5.296\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

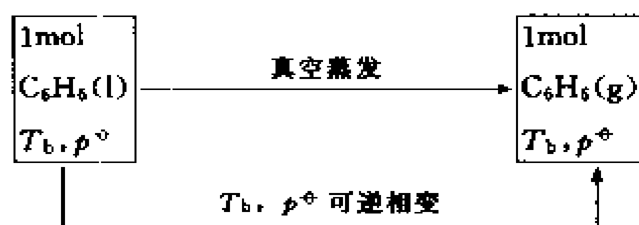
同理：　　ΔS（右）$=-3.894\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta S=(5.296-3.894)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=1.402\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

16. 1mol 压力为 $p^{\ominus}$ 的液态 C_6H_6，在其沸点温度 T_b 下于真空容器中蒸发，最终变为与始态同温、同压的 1mol 苯蒸气。设蒸气可视为理想气体，与蒸气比较，液体体积可以忽略，计算此过程的 W、Q、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和 ΔG。

已知：液体 C_6H_6 在 60 ℃时的饱和蒸气压为 $0.5p^{\ominus}$，蒸发热为 35.0kJmol^{-1}，且蒸发热与温度无关。

解：



由克-克方程求正常沸点 T_b，

因为　　$$\ln\frac{0.5p^{\ominus}}{p^{\ominus}}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_b}-\frac{1}{333.16\text{K}}\right)$$

$$\Delta_{vap}H_m=35.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以得　　$$T_b=353.06\text{K}$$

由于真空蒸发，　　$$W=0$$

$$\Delta H=\Delta_{vap}H=35.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

设计上述可逆相变，

故，　　$$\Delta S=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T_b}=\frac{35.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{353.06\text{K}}=99.13\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=\Delta_{vap}H_m-p_gV_g=\Delta_{vap}H_m-RT_b$$

$$=32.064\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q=\Delta U=32.064\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

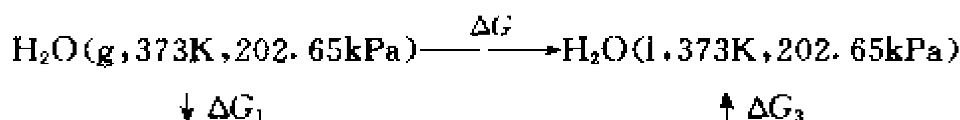
$$\Delta A=\Delta U-T_b\Delta S=-2.935\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G=\Delta H-T_b\Delta S=0$$

17. 将 1mol、373K、202.63kPa 的过热水蒸气在 373K、202.63kPa 下全部凝聚为液态水。请计算该过程的 ΔH、ΔG、ΔS。已知在这种条件下，水的汽化热为 $46.024\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，设水蒸气视为理

想气体，液态水的密度为 $1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，且体积不受压力的影响。

解：根据已知条件设计反应：





$$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3$$

$$=\int_2^1 V_g\mathrm{d}p+0+\int_1^2 V_l\mathrm{d}p=(RT\ln\frac{1}{2}+18\times10^{-3}\times101.3)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

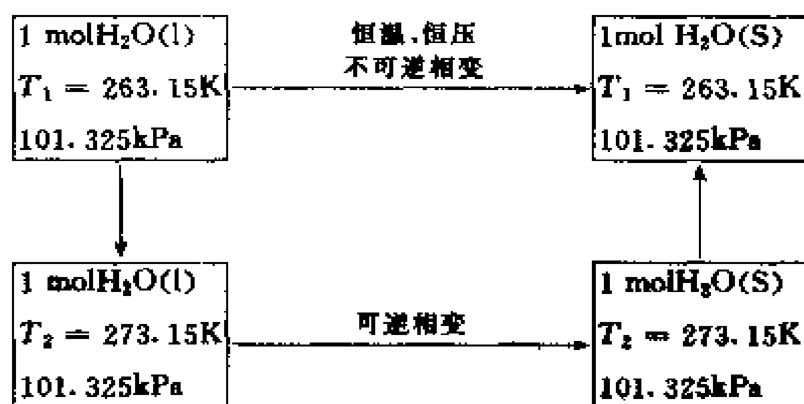
$$=-2147.7\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H=-\Delta_{vap}H_m=-46.024\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T}=-117.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

18. 1mol、-10 ℃、101.325kPa 的过冷水在 -10 ℃、101.325kPa 条件下结为冰，求此过程系统的 ΔS、ΔG、环境的 ΔS（环）及整个隔离系统的 ΔS（隔离）。已知冰在 0 ℃时的熔化焓为 $\Delta_{fus}H_m$ (273.15K)＝$6020\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，冰的摩尔定压热容为 $C_{p,m}(\text{s})=37.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，水的摩尔定压热容为 $C_{p,m}(\text{l})=75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

解：



$$\Delta_1 S=nC_{p,m}(\text{s})\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$=\left[1\times75.3\ln\left(\frac{273.15}{263.15}\right)\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=2.81\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_2 S=\Delta H/T=n(-\Delta_{fus}H_m)/T$$

$$=[1\times(-6020)/273.15]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=-22.04\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_3 S=nC_{p,m}(\mathrm{l})\ln\left(\frac{T_1}{T'_2}\right)=-1.40\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S=\Delta_1 S+\Delta_2 S+\Delta_3 S=-20.63\mathrm{J\cdot K^{-1}}<0$$

$$Q_p=\Delta H=\Delta_1 H+\Delta_2 H+\Delta_3 H=-5643\mathrm{J}$$

$$\Delta S(环)=-Q/T(环)=[-(-5643)/263.15]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=21.44\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

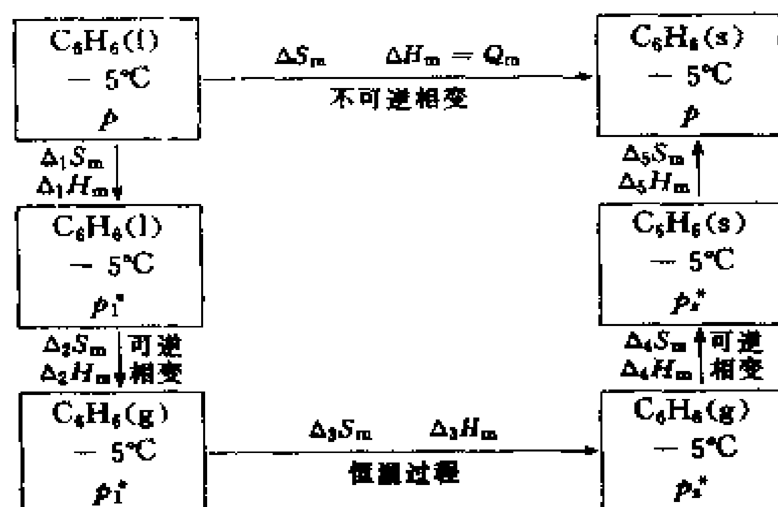
$$\Delta S(隔离)=\Delta S+\Delta S(环)=0.81\mathrm{J\cdot K^{-1}}>0 \quad \backslash 自发$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=[-5643-263.15\times(-20.63)]\mathrm{J}=-214.2\mathrm{J}$$

恒温、恒压、$W'=0$，$\Delta G<0$　自发

19. 已知−5 ℃固态苯的饱和蒸气压为 2.28kPa，1mol、−5 ℃过冷液态苯在 $p=101.325\mathrm{kPa}$ 下凝固时 $\Delta S_m=-35.46\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，放热 $9860\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。求−5 ℃液态苯的饱和蒸气压。设苯蒸气为理想气体。

解：



$$\Delta S_m=\Delta_1 S_m+\Delta_2 S_m+\Delta_3 S_m+\Delta_4 S_m+\Delta_5 S_m$$

$$\Delta_1 S_m\approx 0 \qquad \Delta_5 S_m\approx 0$$

$$\Delta_2 S_m=\Delta_2 H_m/T \qquad \Delta_4 S_m=\Delta_4 H_m/T$$

$$\Delta_3 S_m=R\ln(p_l^*/p_s^*)$$

$$\Delta S_m=(\Delta_2 H_m+\Delta_4 H_m)/T+R\ln(p_l^*/p_s^*) \tag{1}$$

$$\Delta H_m=\Delta_1 H_m+\Delta_2 H_m+\Delta_3 H_m+\Delta_4 H_m+\Delta_5 H_m$$

$$\Delta_1 H_m\approx 0 \qquad \Delta_5 H_m\approx 0 \qquad \Delta_3 H_m=0$$

$$Q=\Delta H_m=\Delta_2 H_m+\Delta_4 H_m$$

代入式（1）可得：

$$\Delta S_m=\Delta H_m/T+R\ln(p_l^*/p_s^*)$$

所以： $-35.46\times10^3=9860/268.15+8.314\ln(p_l^*/2.28\text{kPa})$

解之可得： $p_l^*=2.67\text{kPa}$

20. 有一带有理想活塞的容器，内有氮气 0.2mol，水和水蒸气共 0.8mol，始态温度为 100 ℃，总压力为 $2p_0$（其中 $p_0=101.325\text{kPa}$），该系统经恒温可逆膨胀到压力为 $0.5p_0$，求过程 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔG。已知氮气、水蒸气可视为理想气体，且氮气不溶于水，100 ℃时水的摩尔蒸发焓为 $40.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：水在 100 ℃时的 $p^*(H_2O)=101.325\text{kPa}=p_0$

始态： $p_1(H_2O)=p^*(H_2O)=p_0=101.325\text{kPa}$

$$p_1(N_2)=p_1-p(H_2O)=p_0$$

$$n(H_2O,g)=n(N_2)\times p_1(H_2O)/p_1(N_2)$$

$$=n(N_2)=0.2\text{mol}$$

$$n(H_2O,l)=n(H_2O)-n(H_2O,g)=0.6\text{mol}$$

终态：

$$n(N_2)=0.2\text{mol},n(H_2O,g)=0.8\text{mol}$$

$$p_2(N_2)=p_2\frac{n(N_2)}{n(N_2)+n(H_2O,g)}=0.5\frac{0.2}{0.2+0.8}p_0=0.1p_0$$

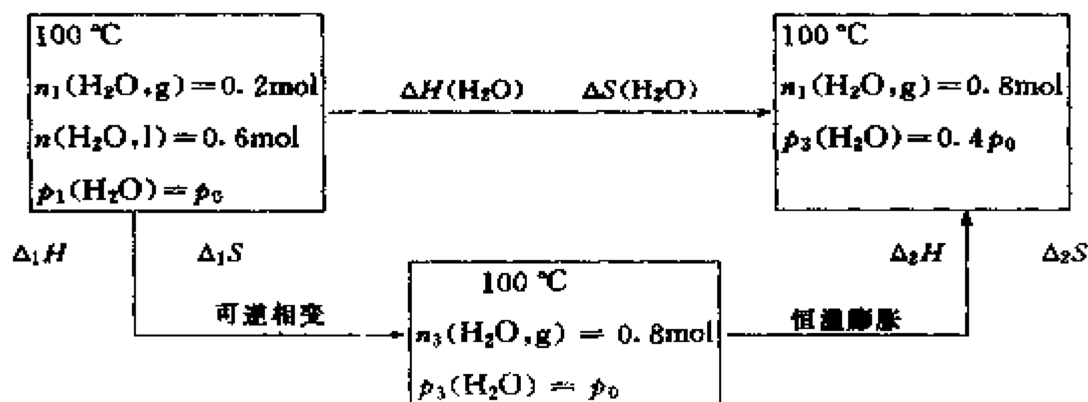
$$p_2(H_2O)=p_2-p_2(N_2)=0.4p_0$$

$$\Delta H=\Delta H(N_2)+\Delta H(H_2O),\Delta S=\Delta S(N_2)+\Delta S(H_2O),\Delta H(N_2)=0$$

$$\Delta S(N_2)=-n(N_2)R\ln\frac{p_2(N_2)}{p_1(N_2)}=-0.2\times8.134\ln\frac{0.1p_0}{p_0}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=3.83\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta H(H_2O)$和 $\Delta S(H_2O)$设计如下过程计算：



$$\Delta_1H=n_1(H_2O,l)\Delta_{vap}H_m=0.6\times40.60\text{kJ}=24.36\text{kJ}$$

$\Delta_2 H = 0$

$\Delta H(H_2O) = \Delta_1 H + \Delta_2 H = \Delta_1 H = 24.36\text{kJ}$

$\Delta_1 S = \dfrac{\Delta_1 H}{T} = \dfrac{24.36\times10^3}{373} = 65.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_2 S = -n_2(H_2O,g)R\ln\dfrac{p_2}{p_3} = -0.8\times8.314\ln\dfrac{0.4p_0}{p_0}\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 6.09\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta S(H_2O) = \Delta_1 S + \Delta_2 S = (65.31+6.09)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 71.40\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

所以　　$\Delta H = \Delta H(N_2) + \Delta H(H_2O) = 24.36\text{kJ}$

$\Delta S = \Delta S(N_2) + \Delta S(H_2O) = (3.83+71.40)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 75.23\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (p_2V_2 - p_1V_1)$

$\quad = \Delta H - [n_2(g)RT - n_1(g)RT] = \Delta H - \Delta n(g)RT$

$\quad = (24.36 - 0.6\times8.314\times373\times10^{-3})\text{kJ} = 22.50\text{kJ}$

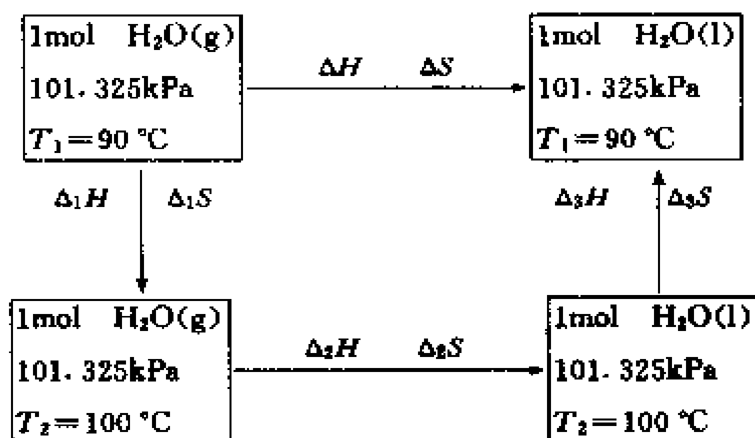
$Q_r = T\Delta S = (373\times75.23)\times10^{-3}\text{kJ} = 28.06\text{kJ}$

$W_r = \Delta U - Q_r = (22.50-28.06)\text{kJ} = -5.56\text{kJ}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (24.36 - 373\times75.23\times10^{-3})\text{kJ} = -3.70\text{kJ}$

21. 在 90 ℃、101.325kPa 下，1mol 过饱和水蒸气凝结为同温同压下的水，求此过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 及 ΔG。已知水的 $C_{p,m}(\text{l}) = 73.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$C_{p,m}(\text{g}) = (30.0+1.07\times10^{-2}T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，水在正常沸点的摩尔蒸发热为 $40.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：设计过程如下：



$\Delta_1 H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}(\text{g})\text{d}T = \left[\int_{363}^{373} 1\times(30.0+1.07\times10^{-2}T/\text{K})\text{d}(T/\text{K})\right]\text{J} = 339.4\text{J}$

$\Delta_2 H = n(-\Delta_{vap}H_m) = 1\times(-40.60)\text{kJ} = -40.60\text{kJ}$

$\Delta_3 H = \int_{T_2}^{T_1} nC_{p,m}(\text{l})\text{d}T = nC_{p,m}(T_1 - T_2) = 1\times75.3\times(363-373)\text{J} = -753.1\text{J}$

$$Q=\Delta H=\Delta_1 H+\Delta_2 H+\Delta_3 H=(339.4\times10^{-3}-40.60-753.1\times10^{-3})\text{kJ}=-41.01\text{kJ}$$

$$\Delta_1 S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\text{m}}(\text{g})}{T}\text{d}T=\left[\int_{363}^{373}\frac{30.0+1.07\times10^{-2}T/\text{K}}{T/\text{K}}\text{d}(T/\text{K})\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=0.92\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_2 S=\Delta_2 H/T=\frac{-40.60\times10^3}{373}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=-108.85\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_3 S=\int_{T_2}^{T_1}\frac{nC_{p,\text{m}}(\text{l})}{T}\text{d}T=nC_{p,\text{m}}\ln\frac{T_1}{T_2}=1\times75.31\ln\frac{363}{373}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=-2.05\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S=\Delta_1 S+\Delta_2 S+\Delta_3 S=-109.98\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$W=-p\text{（环）}(V_1-V_g)\approx pV_g=nRT=1\times8.314\times363\text{J}=3018\text{J}=3.018\text{kJ}$$

$$\Delta U=Q+W=(-41.01+3.018)\text{kJ}=-38.00\text{kJ}$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=1.92\text{kJ}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-1.09\text{kJ}$$

22. 范德华气体在恒温下可逆地改变其体积由 V_1（膨胀或压缩）变化到 V_2，求系统与环境交换的热 Q 及系统状态函数的变化量 ΔU、ΔS、ΔA。

解：因为 $\quad \text{d}U=T\text{d}S-p\text{d}V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

所以： $\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$

又因为 $\quad p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V-nb}$

所以 $\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\frac{nR}{V-nb}-\frac{nRT}{V-nb}+\frac{n^2a}{V^2}=\frac{n^2a}{V^2}$

$$\Delta U=\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\text{d}V=\int_{V_1}^{V_2}\frac{n^2a}{V^2}\text{d}V=-n^2a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

$$W_r=\int_{V_1}^{V_2}-p\text{d}V=\int_{V_1}^{V_2}\frac{-nRT}{V-nb}\text{d}V+\int_{V_1}^{V_2}\frac{n^2a}{V^2}\text{d}V$$

$$=-nRT\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb}-n^2a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

$$Q_r=\Delta U-W_r=nRT\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb}$$

$$\Delta S=\frac{Q_r}{T}=nR\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb}$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=\Delta U-Q_r=W_r=-nRT\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb}-na^2\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

23. 某气体符合状态方程 $pV=nRT-n^2a/V$，其中 $a=0.417$ $\text{m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}$为常数，求 1mol 该气体由 300K，101.3kPa 恒温压

缩到 1000kPa 时的 ΔS。

解：
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$p=\frac{nRT}{V}-\frac{n^2a}{V^2}\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V}$

所以 $\qquad \Delta S=\int_1^2\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}\frac{nR}{V}\mathrm{d}V=nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

由
$$pV^2=nRTV-n^2a$$

解得：
$$V=\frac{nRT\pm\sqrt{n^2R^2T^2-4n^2p}}{2p}$$

$T=400\text{K}$，$p_1=101.3\text{kPa}$ 时：$V_1=0.02445\text{m}^3$

$p_2=1000\text{kPa}$ 时：$V_2=0.002314\text{m}^3$

所以：$\quad \Delta S=1\times8.314\ln\frac{0.002314}{0.02445}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=-19.605\text{K}^{-1}$

24. 若某气体状态方程为：$pV_m=RT+\alpha p$ 其中 α 为常数，①判断该气体向绝热真空膨胀时 T、U、H、S、A、G 变大、变小还是不变。②求该气体节流膨胀时 ΔT 的表达式。③导出该气体经绝热可逆过程温度 T 与体积 V 之间的函数关系。（设 $C_{p,m}$=常数）

解：①绝热真空膨胀时：

$Q=0$，$W=0$，$\therefore\Delta U=0$，$\therefore U$ 不变

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}=\frac{-1}{nC_{V,m}}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

因为 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V\quad \therefore\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$

$$p=\frac{RT}{V_m-\alpha},\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V_m-\alpha},\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\frac{R}{V_m-\alpha}-p=0$$

所以 $\qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=0，\Delta T=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U\mathrm{d}V=0\quad\therefore T$ 不变

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=p_2V_2-p_1V_1=n\alpha(p_2-p_1)<0\ \therefore H\text{ 变小}$$

自发过程：$\Delta S(\text{总})>0,\Delta S(\text{环})=0,\Delta S>0\ \therefore S$ 变大

$$\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)=\Delta H-T\Delta S\quad \Delta H<0,-T\Delta S<0,\Delta G<0$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=-T\Delta S<0\ \therefore A、G\text{ 变小}$$

②节流膨胀时：

$$\Delta H=0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}=\frac{-1}{nC_{p,m}}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

因为

$$dH=TdS+Vdp \quad 所以\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+V$$

$$V=\frac{nRT}{p}+n\alpha,\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{p},\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-T\frac{nR}{p}+V=n\alpha$$

所以
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=\frac{-n\alpha}{nC_{p,m}}=\frac{-\alpha}{C_{p,m}}$$

$$\Delta T=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp=\frac{-\alpha}{C_{p,m}}(p_2-p_1)$$

③对于绝热可逆过程：

$$p=\frac{RT}{V_m-\alpha},\ Q=0,\ dU_m=\delta W_m$$

$$\delta W_m=-pdV_m,\ dU_m=C_{V,m}dT$$

得
$$C_{V,m}dT=-\left(\frac{RT}{V_m-\alpha}\right)dV_m$$

整理得：
$$\frac{C_{V,m}}{T}dT=\frac{RdV_m}{V_m-\alpha}$$

积分得：
$$C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}=R\ln\left(\frac{V_{m_1}-\alpha}{V_{m_2}-\alpha}\right)$$

25. 1mol 某气体有 300K，$2p^\ominus$ 经绝热向真空膨胀到 $p^\ominus$，求过程的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔG。

①若此气体是理想气体；

②若此气体的状态方程为 $pV_m=RT+ap$ 式中 $a=3\times10^{-5}$ $m^3\cdot mol^{-1}$

解：①

$$Q=0,\ W=0,\ \Delta U=f(T)=0,\ \Delta T=0$$

此过程为等温过程 $\Delta H=0$

$$\Delta S=nR\ln\frac{p_1}{p_2}=nR\ln\frac{2p_0}{p_0}=5.763J\cdot K^{-1}$$

$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-nRT\ln2=-1.729kJ$

② $$Q=0,W=0,\Delta U=f(T,V)=0$$

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=C_{V,m}dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=\frac{RT}{V_m-a}-p=0$$

所以：　　　　　$C_{V,m}dT=0$　即　$\Delta T=0$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$$

$$=nap_2-nap_1$$

$$=1\times3\times10^{-5}\ (p^{\ominus}-2p^{\ominus})\ =-3\times10^{-5}\times101325\text{J}=-3.04\text{J}$$

$$\Delta S=\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp=-\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp=\int_{p_1}^{p_2}\frac{nR}{p}dp=nR\ln\frac{p_1}{p_2}=5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-3.04-300\times5.763\text{J}=-1.731\text{kJ}$$

26. 已知 $CO(g)$、$H_2(g)$、$CH_3OH(g)$ 的摩尔定容热容分别为 29.04、29.29、51.25J · mol^{-1} · K^{-1}，25 ℃时它们的标准熵分别为 197.56、130.57、239.7J · mol^{-1} · K^{-1}，求 150 ℃时合成甲醇反应 $CO(g)+2H_2(g)\longrightarrow CH_3OH(g)$的标准摩尔反应熵。

解：

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T)=\sum_B \nu_B S_m^{\ominus}(T)$$

$$=S_m^{\ominus}(CH_3OH,T)-S_m^{\ominus}(CO,T)-2S_m^{\ominus}(H_2,T)$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\text{K})=(239.7-197.56-2\times130.57)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=-219.0\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r C_{p,m}=\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)=C_{p,m}(CH_3OH)-C_{p,m}(CO)-2C_{p,m}(H_2)$$

$$\Delta_r C_{p,m}=(51.25-29.04-2\times29.29)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=-36.37\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T_2)=\Delta_r S_m^{\ominus}(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta_r C_{p,m}}{T}dT=\Delta_r S_m^{\ominus}(T_1)+\Delta_r C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(423.15\text{K})=\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\text{K})+\Delta_r C_{p,m}\ln\frac{423.15}{298.15}$$

$$=\left(-219.0-36.37\ln\frac{423.15}{298.15}\right)\text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=-231.7\text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$$

27. 25 ℃、$p^{\ominus}$ 时，金刚石与石墨的标准熵分别为 2.38 J · mol^{-1} · K^{-1}和 5.74J · mol^{-1} · K^{-1}；标准摩尔燃烧焓分别为 −395.41J · mol^{-1}和−393.51J · mol^{-1}；密度分别为 3.513g · cm^{-3} 和 2.260g · cm^{-3}。

①求 25 ℃、$p^\ominus$ 下石墨转变为金刚石的 ΔG；

②在这种情况下，哪一种晶型比较稳定？

③增加压力能否使原来不稳定的晶型成为稳定的晶型？如果可能，所需的压力是多少？假设密度不随压力而变。

解：

①25 ℃、$p^\ominus$ 下 1mol 石墨转变为金刚石时：

$\Delta H = 1\text{mol}\times\Delta_r H_m = 1\text{mol}\times[\Delta_c H_m(\text{石墨}) - \Delta_c H_m(\text{金刚石})]$

$= 1\times(-393.51+395.41)\text{kJ} = 1.90\text{kJ}$

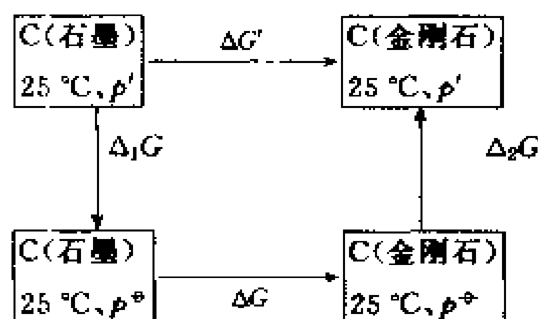
$\Delta S = 1\text{mol}\times\Delta_r S_m = 1\text{mol}[S_m^\ominus(\text{金刚石}) - S_m^\ominus(\text{石墨})]$

$= 1\times(2.38-5.74)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -3.36\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = [1.90\times10^3 - 298\times(-3.36)]\text{J} = 2901\text{J}$

②25 ℃、$p^\ominus$ 下 $\Delta G>0$，表示石墨不可能转变成金刚石，即石墨是稳定的。

③由于金刚石的密度大于石墨的密度，增加压力可能会使石墨转变成金刚石设 25 ℃，压力为 p' 时能使石墨转变成金刚石，则 $\Delta G'\leqslant 0$



$$\Delta_1 G = \int_{p'}^{p} V_1 \mathrm{d}p \approx V_1(p-p')$$

$$\Delta_2 G = \int_{p}^{p'} V_2 \mathrm{d}p \approx V_2(p-p')$$

$$\Delta G' = \Delta_1 G + \Delta G + \Delta_2 G$$

即　$\Delta G' = V_1(p-p') + \Delta G + V_2(p'-p) = (V_2-V_1)(p'-p) + \Delta G \leqslant 0$，由于 $V_2<V_1$

$$p'-p^\ominus \geqslant -\frac{\Delta G}{V_2-V_1} = \frac{\Delta G}{M[(1/\rho_2)-(1/\rho_1)]}$$

$$= \left\{-\frac{2901}{12.011\times10^{-3}\times[(1/3.513)-(1/2.260)]\times10^{-3}}\right\}\text{Pa}$$

$$= 1530\times10^6\text{Pa} = 1530\text{MPa}$$

$$p \geqslant 1530\text{MPa}$$

28. 汞在 101.325kPa 下的熔点是 −38.87 ℃，液体汞的密度为

13.690g·cm^{-3}，固体汞的密度为 14.193g·cm^{-3}，汞的摩尔熔化焓为 $\Delta_{fus}H_m=1.956kJ\cdot mol^{-1}$汞的摩尔质量为 200.59kg·mol^{-1}。请估算：

①汞在 1013.25kPa 的熔点。

②汞在 202.65MPa 的熔点。

解：

①汞在 1013.25kPa 的熔点：

$$\frac{dT}{dp}=\frac{T\Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m}$$

$$=\frac{234.28\times(200.59/13.690-200.59/14.193)\times10^{-6}}{1.956\times10^{3}}K\cdot Pa^{-1}$$

$$=6.220\times10^{-8}K\cdot Pa^{-1}$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta p}\approx\frac{dT}{dp}=6.220\times10^{-8}K\cdot Pa^{-1}$$

$$\Delta T\approx\frac{dT}{dp}\Delta p=6.220\times10^{-8}\times(1013.25-101.325)\times10^{3}K=0.057K$$

$$=0.057\ ℃$$

$$T_2=T_1+\Delta T=(-38.87+0.057)℃=-38.81\ ℃$$

②汞在 202.65MPa 的熔点：

由$\frac{dT}{dp}=\frac{T\Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m}$可得$\frac{dT}{T}=\frac{T\Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m}dp$ 两边积分：

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{\Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m}\ (p_2-p_1)$$

$$=\frac{(200.59/13.690-200.59/14.193)\ \times10^{-6}}{1.956\times10^{3}}\ (202.65\times10^{6}-101.325\times10^{3})$$

$$=0.05377$$

$\frac{T_2}{T_1}=1.0552$ 所以　$T_2=T_1\times1.0552=234.28\times1.0552K=-25.93\ ℃$

注意：②问中因温度变化较大，计算时不能用$\frac{dT}{dp}$代替$\frac{\Delta T}{\Delta p}$。

29. 某锅炉设计出口压力为 810.6kPa，估算锅炉里水蒸气应控制的温度。已知：水的摩尔蒸发焓为 $\Delta_{vap}H_m=40.60kJ\cdot mol^{-1}$。

解：水在 101.325kPa 下的沸点是 100 ℃，所求温度应当为 810.6kPa 的沸点。

将数据代入公式 $\ln\frac{p_2^*}{p_1^*}=\frac{-\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$中

$$\ln\frac{810.6}{101.325}=\frac{-40.60\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{T/K}-\frac{1}{373.15}\right)$$

解之： $T_2=443.64K$

30. 40 ℃时某 A 的 $C_{p,m}(A, g)=150.0J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$\Delta_{vap}H_m=30.10kJ\cdot mol^{-1}$，其蒸气的摩尔体积为 $V_m(g)=25.7\times10^{-3}m^3\cdot mol^{-1}$符合理想气体行为。

①求该气体 40 ℃时饱和蒸气压随温度的变化率？

②求 40 ℃时该气体的蒸气在绝热可逆膨胀条件下能否冷疑为液体。

解：

①$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta V_m}\approx\frac{\Delta_{vap}H_m}{TV_m(g)}=\frac{30.10\times10^3}{313\times25.7\times10^{-3}}Pa\cdot K^{-1}=3741.9Pa\cdot K^{-1}$

②
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S=\frac{\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{nC_{p,m}}{T},\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$V=\frac{nRT}{p},\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{p}\qquad\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\frac{-nR}{p}$$

所以该气体在 40 ℃时绝热可逆膨胀时：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S=\frac{\frac{nC_{p,m}}{T}}{\frac{nR}{p}}=\frac{C_{p,m}}{V_m}=\frac{150}{25.7\times10^3}Pa\cdot K^{-1}=5836Pa\cdot K^{-1}$$

$\frac{dp}{dT}=5836Pa\cdot K^{-1}$大于汽液平衡时的$\frac{dp}{dT}$

说明该物质气体在 40 ℃绝热可逆膨胀时不能与汽液平衡线相交，也就是不可能液化。

31. 设某气体的 $C_{p,m}-C_{V,m}=R$，并且恒容时 p 与 T 成正比，写出该气体的状态方程式。

解：

$$R=C_{p,m}-C_{V,m}=\left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

$$dU_m=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T dV_m$$

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

$$R=\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p=\left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

$$dU_m=TdS_m-pdV_m$$

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T=T\left(\frac{\partial S_m}{\partial V_m}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

$$R=\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

恒 V 时　$p\propto T$　∴可得：$\frac{p}{T}=f(V)$，$p=f(V)\cdot T$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=f(V)=\frac{p}{T}$$

所以　$R=T\cdot\frac{p}{T}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p=p\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$

恒压时有：　$\frac{R}{p}dT=dV_m$

积分可得：　$\frac{R}{p}T=V_m+g(p)$

$g(p)$为与 p 有关的积分常数与 T,V 无关。

因为$\frac{p}{T}=f(V)$，$\frac{RT}{p}=\frac{R}{f(V)}$与 p 无关，V_m 也与 p 无关。

所以 $g(p)$与 p 无关，因此只能是常数。

可令 $g(p)=\alpha$

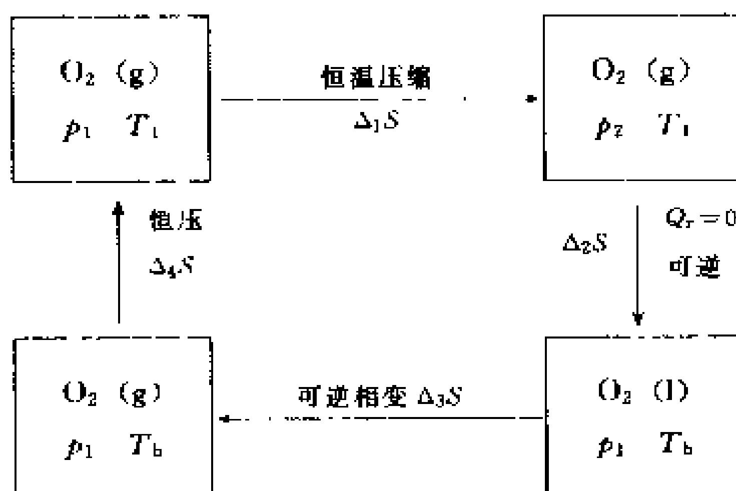
则：$\frac{RT}{p}=V_m-\alpha$　即：$p(V_m-\alpha)=RT$ 为所求方程。

32. 1mol $O_2(g)$ 由 $p_1=1.013\times10^5$Pa、T_1 经恒温压缩到 p_2，然后经绝热可逆膨胀到 $p_1=1.013\times10^5$ 使正好氧完全液化。已知 O_2 在 1.013×10^5Pa 下的沸点为 $T_b=91$K 且 $\Delta_{vap}H_m^\ominus(91\text{K})=7.002$ kJ·mol(设 $O_2(g)$可视为理想气体)。

①请导出初态为 p_1T_1 时 1mol O_2 完全液化所需要压缩的最低压力 p_2 的表达式。

②试求 $p_1=1.013\times10^5$、$T_1=30$ ℃时，p_2 之值（取$\left(C_{p,m}=\frac{7}{2}R\right)$

解：① 设计过程如下图所示：



$$\Delta_1 S+\Delta_2 S+\Delta_3 S+\Delta_4 S=0$$

$$\Delta_1 S=-nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta_2 S=0$$

$$\Delta_3 S=\frac{n\Delta_{vap}H_m}{T_b}$$

$$\Delta_4 S=nC_{p,m}\ln\frac{T_1}{T_b}$$

所以

$$-nR\ln\frac{p_2}{p_1}+0+\frac{n\Delta_{vap}H_m^{\ominus}}{T_b}+nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}=0$$

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT_b}+\frac{C_{p,m}}{R}\ln\frac{T_1}{T_b}$$

$$p_2=e^{\frac{\Delta vap Hm}{RT}}\left(\frac{T_1}{T_b}\right)^{\frac{Cp,m}{R}}\cdot p_1$$

②

$$p_2=e^{\frac{7.002\times10^3}{8.314\times91}}\left(\frac{303.15}{91}\right)^{\frac{7}{2}}\times1.013\times10^5\text{Pa}$$

$$=7.136\times10^{10}\text{Pa}$$

第四章 多组分系统热力学

基 本 要 求

- 理解偏摩尔量和化学势的概念。
- 掌握 Raoult 定律和 Henry 定律以及它们的应用；理解理想系统（理想液态混合物和理想稀溶液）中各组分化学势的表达式。
- 理解多组分系统热力学基本方程式及其应用；掌握物质平衡判据的一般形式及相平衡与化学平衡的条件。
- 了解稀溶液的依数性及其计算。
- 理解逸度和活度的概念。
- 了解逸度和活度的标准态和对组分活度的简单计算方法。

学 习 要 点

1. 拉乌尔定律和亨利定律

(1) 拉乌尔定律　在稀溶液中溶剂的蒸气分压等于同一温度下纯溶剂的饱和蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数，即

$$p_A = p_A^* x_A (x_A \to 1) \tag{4-1}$$

式中　p_A 为溶液中溶剂的蒸气分压，p_A^* 为同一温度下纯溶剂的饱和蒸气压，x_A 为溶液中溶剂的摩尔分数。

拉乌尔定律只适用于稀溶液中的溶剂，溶剂和溶质的性质决定了溶液的稀释程度；由性质很近似的组分构成的溶液（如苯与甲苯组成的溶液），在所有的组成范围内都符合拉乌尔定律；性质相差很大的组分所形成的溶液，当浓度大于 0.01mol·dm^{-3}时，就会产生偏差。

（2）亨利定律　稀溶液中挥发性溶质在气相中的分压与它在液相中的浓度成正比，即

$$p_{B}=k_{x,B}x_{B}(x_{B}\to 0) \tag{4-2a}$$

$$p_{B}=k_{b,B}b_{B}(b_{B}\to 0) \tag{4-2b}$$

$$p_{B}=k_{c,B}c_{B}(c_{B}\to 0) \tag{4-2c}$$

式中　p_{B} 为稀溶液上方挥发性溶质 B 在气相中的分压；x_{B}，b_{B}，c_{B}，分别为溶液中溶质的摩尔分数、质量摩尔浓度、物质的量浓度；$k_{x,B}$，$k_{b,B}$，$k_{c,B}$，分别为浓度的表述不同时的亨利系数，单位分别为 Pa、$Pa \cdot kg \cdot mol^{-1}$、$Pa \cdot m^{3} \cdot mol^{-1}$。

亨利系数由温度、溶质和溶剂的性质决定，总压对亨利系数的影响很小，亨利系数可以在恒温下由实验测定。若溶质服从亨利定律，则溶剂必服从拉乌尔定律。稀溶液中溶质的摩尔分数、质量摩尔浓度、物质的量浓度成简单的线性关系，采用不同的浓度单位时，$k_{x,B}$，$k_{b,B}$，$k_{c,B}$的取值是不一样的。亨利定律是化工上吸收工艺的依据，亨利系数的倒数称为吸收系数或溶解度系数。

使用亨利定律应该注意：溶质在气相和在液相中的分子状态必须相同；公式中的压力是指所溶解气体的平衡分压，不是液面上的总压力；对混合气体，在压力不大时，亨利定律对每一种气体都适用；当溶质的溶解度较小时，应用亨利定律能得到较正确的结果。

2. 偏摩尔量

多组分系统中的任一广延量 X（如 V，H，U，S，A，G 等）在温度和压力及除了组分 B 以外其他各组分的物质的量均不变的条件下，由于组分 B 的物质的量的极微小变化而引起系统广延量 X 随组分 B 的物质的量的变化率，即

$$X_{B}=\left(\frac{\partial X}{\partial n_{B}}\right)_{T,p,n_{C}\neq n_{B}} \tag{4-3}$$

如

$$V_{B}=\left(\frac{\partial V}{\partial n_{B}}\right)_{T,p,n_{C}\neq n_{B}} \quad \text{偏摩尔体积}$$

$$H_B=\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C'\neq n_B} \quad \text{偏摩尔焓}$$

$$G_B=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C'\neq n_B} \quad \text{偏摩尔吉布斯函数}$$

偏摩尔量是强度性质，除与温度、压力有关外还与各组分的量有关。

3. 化学势

多组分体系中组分 B 的偏摩尔吉布斯函数 G_B，又称为 B 的化学势，用 μ_B 表示。即

$$\mu_B=G_B=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C'\neq n_B} \tag{4-4}$$

4. 气体的化学势及标准态

(1) 理想气体的化学势及标准态　纯理想气体的标准态：纯理想气体在温度 T、压力 $p^\ominus$ 下的状态规定为气体的标准态。

纯理想气体的化学势为

$$\mu=\mu^\ominus+RT\ln(p/p^\ominus) \tag{4-5}$$

式中　μ 为纯理想气体在温度 T、压力 p 时的化学势；$\mu^\ominus$ 为纯理想气体在温度 T、压力 $p^\ominus$ 下时的标准化学势。

混合理想气体的化学势为

$$\mu_B=\mu_B^\ominus+RT\ln(p_B/p^\ominus) \tag{4-6}$$

式中　μ_B 为理想气体混合物中组分 B 在温度 T、分压力为 p_B 时的化学势；$\mu_B^\ominus$ 纯理想气体 B 在温度 T、压力为 $p^\ominus$ 时标准化学势。

(2) 纯非理想气体的化学势及逸度

$$\mu=\mu^\ominus+RT\ln(\phi p/p^\ominus)$$

规定 $\phi p=f$，并且

$$\lim_{p\to 0}\frac{f}{p}=\phi=1 \tag{4-7}$$

故有

$$\mu=\mu^\ominus+RT\ln(f/p^\ominus)$$

式中　f 为逸度，ϕ 为逸度系数，$\mu^\ominus$ 为纯理想气体在温度 T、压

力为 $p^\ominus$ 时标准化学势。

(3) 实际混合气体的化学势与逸度——LewisRandall逸度规则

实际气体混合物中某组分的逸度 f_B 可以由该组分在混合气体的温度和总压下单独存在时的逸度 f_B^* 与该组分在混合气体的摩尔分数 y_B 来计算，即

$$f_B = \phi_B p y_B = \phi_B^* p y_B = f_B^* y_B \tag{4-8}$$

5. 均相多组分系统的热力学基本方程式（无其他功时）

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \tag{4-9a}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \tag{4-9b}$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \tag{4-9c}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \tag{4-9d}$$

组成可变的多相多组分系统的热力学基本方程式（无其他功时）

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_\alpha \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha \tag{4-10}$$

6. 在等温等压系统无其他功的条件下，由多相多组分系统的热力学基本方程式得到物质平衡判据

$$\sum_\alpha \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha \leqslant 0 \quad \begin{matrix}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{matrix} \quad (dT=0,\ dp=0,\ \delta W'=0) \tag{4-11}$$

应用到相平衡和化学平衡时

相平衡

$$(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) \leqslant 0 \quad \begin{matrix}\text{自发}\\ \text{平衡}\end{matrix} \tag{4-12}$$

化学平衡

$$\sum_B \nu_B \mu_B \leqslant 0 \quad \begin{matrix}\text{自发}\\ \text{平衡}\end{matrix} \quad (dT=0,\ dp=0,\ \delta W'=0) \tag{4-13}$$

7. 理想液态混合物及其性质

理想液态混合物在一定温度下，液态混合物中的任意组分在全

部的组成范围内都遵守拉乌尔定律的混合物。

(1) 理想液态混合物中任意组分B的化学势(可由气液平衡时液相、气相的化学势相等结合气体的化学势得到)

$$\mu_B=\mu_B^{\ominus}+RT\ln x_B \tag{4-14}$$

式中 $\mu_B^{\ominus}$ 为组分B纯液体状态时(即 $x_B=1$ 时)并在温度 T、压力 $p^{\ominus}$ 下时的化学势，该状态规定为标准态，$\mu_B^{\ominus}$ 即B的标准化学势。

(2) 理想液态混合物的性质 由纯组分混合成理想液态混合物时体积不变，无热效应，但是熵增大，而吉布斯函数减小，即：

$$\Delta_{mix}V=0 \tag{4-15a}$$

$$\Delta_{mix}H=0 \tag{4-15b}$$

$$\Delta_{mix}S=-R\sum_B n_B\ln x_B>0 \tag{4-15c}$$

$$\Delta_{mix}G=RT\sum_B n_B\ln x_B<0 \tag{4-15d}$$

(3) 理想液态混合物的气液平衡性质 气相总压与液相组成呈线性关系：

$$p=p_A+p_B=p_A^*+(p_B^*-p_A^*)x_B \tag{4-16}$$

8. 理想稀溶液

(1) 理想稀溶液 溶剂和溶质分别遵守拉乌尔定律和亨利定律的稀溶液。

(2) 溶剂和溶质的化学势

溶剂的化学势 $\mu_A=\mu_A^{\ominus}+RT\ln x_A$ (4-17a)

式中 $\mu_A^{\ominus}$ 为 $x_A=1$ 时，组分A为纯液体状态并在温度 T、压力 $p^{\ominus}$ 下时的化学势，该状态规定为溶剂A的标准态，即 $\mu_A^{\ominus}$ 为标准态化学势。

溶质的化学势

$$\left.\begin{aligned}&\mu_{x,B}=\mu_{x,B}^{\ominus}+RT\ln x_B\\ \text{或}\quad&\mu_{b,B}=\mu_{b,B}^{\ominus}+RT\ln(b_B/b^{\ominus})\\ \text{或}\quad&\mu_{c,B}=\mu_{c,B}^{\ominus}+RT\ln(c_B/c^{\ominus})\end{aligned}\right\}\tag{4-17b}$$

式中 $\mu_{x,B}^{\ominus}$、$\mu_{b,B}^{\ominus}$、$\mu_{c,B}^{\ominus}$分别为溶质在 $x_B=1$、$b_B=b^{\ominus}=1\text{mol}\cdot$

kg^{-1}、$c_B=c^{\ominus}=1mol\cdot dm^{-3}$时，溶质B的标准态化学势，并假定该状态保持理想稀溶液性质，即压力 $p^{\ominus}$ 下的理想稀溶液中溶质B服从亨利定律的假想态的化学势，该假想状态规定为溶质B的标准态。

9. 稀溶液的依数性

稀溶液的蒸气压下降、凝固点降低、沸点升高及渗透压性质的数值与溶液中所含溶质的分子（或离子）数目成正比，而与溶质的分子（或离子）的性质无关，称为稀溶液的依数性。

(1) 蒸气压下降　溶剂蒸气压的下降值与溶质的摩尔分数成正比，比例系数为同温度下纯溶剂的饱和蒸气压，即

$$\Delta p=p_A^* x_B \tag{4-18}$$

(2) 凝固点降低　当稀溶液凝固时只析出纯固体溶剂，则稀溶液凝固点比纯溶剂的凝固点降低。降低的温度可由热力学推得，即

$$\Delta T_f=T_f^*-T_f=K_f b_B \tag{4-19}$$

式中　K_f 为凝固点降低常数，只与溶剂的性质有关；T_f^* 和 T_f 分别为纯溶剂和稀溶液的凝固点。

(3) 沸点升高　若稀溶液中所含的溶质为不挥发性时，则稀溶液的沸点比纯溶剂的沸点上升，即

$$\Delta T_b=T_b-T_b^*=K_b b_B \tag{4-20}$$

式中　K_b 为沸点升高常数，只与溶剂的性质有关；T_b^* 和 T_b 分别为纯溶剂和稀溶液的沸点。

(4) 渗透压　稀溶液的渗透压 π 与溶液中所含溶质B的物质的量浓度成正比，即

$$\pi=c_B RT \tag{4-21}$$

式中　c_B 为溶质B的物质的量浓度；R，T 为气体常数和热力学温度。

这四种性质中，蒸气压下降和沸点升高只适用于溶质为非挥发性的溶液，而凝固点降低和渗透压则无此限制。

10. 活度及活度系数

(1) 实际液态混合物　实际液态混合物中任意组分B的化学势

其表述形式采用理想液态混合物的化学势表达形式，这种表达所造成的偏差完全放在表达式的组成项上来较正，即在组成项上乘以校正因子 γ_B，该较正因子 γ_B 称为活度系数，即

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^{\ominus}(T)+RT\ln(x_B\gamma_B)=\mu_B^{\ominus}(T)+RT\ln a_B \quad (4\text{-}22)$$

其中 $a_B=\gamma_B x_B$，显然当 $x_B=1$ 时，$a_B=\gamma_B$，a_B 为实际液态混合物中组分 B 的活度；γ_B 为组分 B 的活度系数，$\mu_B^{\ominus}$ 为组分 B 纯液体状态时（即 $x_B=1$ 时），并在温度 T、压力 $p^{\ominus}$ 下时的化学势，该状态为标准态，$\mu_B^{\ominus}$ 为 B 的标准化学势。

（2）真实溶液　其中溶剂化学势为

$$\mu_A(T,p,x_B)=\mu_A^{\ominus}(T)+RT\ln(x_A\gamma_A)=\mu_A^{\ominus}(T)+RT\ln a_A \quad (4\text{-}23)$$

式中　$\mu_A^{\ominus}$（T）为温度 T，压力 $p^{\ominus}$ 下的纯溶剂标准化学势。溶质的化学势为

$$\left.\begin{aligned} &\mu_{x,B}=\mu_{x,B}^{\ominus}(T)+RT\ln(x_B\gamma_B) \\ \text{或}\quad &\mu_{b,B}=\mu_{b,B}^{\ominus}(T)+RT\ln(b_B\gamma_B) \\ \text{或}\quad &\mu_{c,B}=\mu_{c,B}^{\ominus}(T)+RT\ln(c_B\gamma_B) \end{aligned}\right\} \quad (4\text{-}24)$$

式中　$\mu_{x,B}^{\ominus}(T)$，$\mu_{b,B}^{\ominus}(T)$，$\mu_{c,B}^{\ominus}(T)$，分别为溶质在 $x_B=1$，$b_B=b_B^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，$c_B=c_B^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$时的标准化学势，并假定服从亨利定律，各自的活度系数也等于 1，即各自活度都等于 1，且压力为 $p^{\ominus}$ 时，才是标准状态。

对溶剂 $a_A=p_A/p_A^*=x_A\gamma_A$，对溶质 $a_B=p_B/k_{x,B}=x_B\gamma_B$ 或$a_B=p_B/k_{b,B}=b_B\gamma_B$ 或 $a_B=p_B/k_{c,B}=c_B\gamma_B$

11. 分配定律

在一定的温度压力下，溶质在共存的两个不互溶液体之间达到平衡，且浓度不大时，溶质在两液相中的浓度之比为一常数，称为能斯特分配定律，这一常数为分配系数，即

$$K_c=c^{\alpha}/c^{\beta} \quad (4\text{-}25)$$

式中　c 为溶质在 α、β 两液相的浓度。

练　习　题

一、思考与讨论

1. 什么是偏摩尔量？在理解这一概念时应注意哪些方面？

2. 简答化学势的表述及其意义。

3. 请导出理想液体混合物某组分化学势表达式。

4. 简述稀溶液的依数性。

5. 简述路易斯-兰德尔的逸度规则。

6. 如何从分子观点来解释理想液态混合物中各组分在全部组成范围内符合拉乌尔定律 $p_B = p_B^* x_B$?

7. 以纯溶体为标准态，当活度系数大于 1 或小于 1 时，试说明真实溶液偏离拉乌尔定律的情况。

8. 为什么引人逸度及逸度系数来讨论真实气体的化学势，试说明其物理意义?

9. 为什么引人活度和活度系数的概念来讨论真实液态混合物，试说明其物理意义?

10. 从分子的观点解释亨利常数 k 的物理意义。

11. 理想液态混合物的定义是什么? 当 x_B 趋于零时，真实液态混合物是否趋于理想液态混合物?

12. 试推导吉布斯-杜亥姆方程。

13. 乙醇比水容易挥发，如果将少量乙醇溶于水形成稀溶液，则该溶液的蒸气压、沸点、凝固点、渗透压等性质中满足稀溶液依数性的有哪些? 为什么?

14. 偏摩尔量和化学势有何异同?

15. 什么是超额函数?

16. 对于逸度及逸度因子的求取，一般有哪几种方法?

17. 对溶液中的溶质，标准态不同时，活度值就不同，那么该组分的化学势值是否也会不同?

☆思考与讨论答案

1. 一混合物系统在温度、压力及除了组分 B 以外其他各组分的物质的量都不变的条件下，由于该组分 B 的物质的量发生了微小的变化而引起该混合物系统某一广延量 X 随组分 B 的物质的量的变化率。也就是说，在无限大量、组成一定的某混合物中，加人 1mol 的组分 B（这不会引起该混合物组成的变化）时而引起系统广延量 X 的增量，这就是组分 B 的偏摩尔量，称为组分 B 的偏摩尔

X。即

$$X_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,n_D\cdots}$$

2. 混合物（或溶液）中某一组分 B 的偏摩尔 Gibbs 函数 G_B 即为 B 的化学势，符号为 μ_B

$$\mu_B = G = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C \neq n_B}$$

还与以下非偏摩尔量相等，即

$$\mu_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C' \neq n_B} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C' \neq n_B}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C' \neq n_B}$$

它的意义在于成为过程可能性的判据，对一个可能发生的过程中各相区、各组分变化时的化学势求和，该值是否小于零为判断自发的依据，即

$$\sum_{\alpha} \sum_{B} \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \leqslant 0 \quad \begin{matrix}\text{自发} \\ \text{平衡}\end{matrix}$$

适用条件有以下四种情况：

($dT=0$，$dp=0$，$dw'=0$)　　　($dT=0$，$dV=0$，$dw'=0$)

($dS=0$，$dp=0$，$dw'=0$)　　　($dS=0$，$dV=0$，$dw'=0$)

3. 设液相的组成为 x_C，气相的组成为 y_C。

根据拉乌尔定律，对 B 组分有 $p_B = p_B^* x_B$

气液两相平衡，液相 B 组分的化学势等于气相 B 组分的化学势，即

$$\mu_B(l,T,p,x_C) = \mu_B(g,T,p,y_C)$$

因为　$\mu_B(g,T,p,y_C) = \mu_B^{\ominus}(pg,T) + RT\ln(p_B^*/p^{\ominus})$

$$= \mu_B^{\ominus}(pg,T) + RT\ln(p_B^*/p^{\ominus}) + RT\ln x_B$$

对于纯组分 B，气液两相平衡时有

$$\mu_B^{\ominus}(l,T,p) = \mu_B^{\ominus}(pg,T) + RT\ln(p_B^*/p^{\ominus})$$

所以　$\mu_B(l,T,p,x_C) = \mu_B^{\ominus}(l,T,p) + RT\ln x_B$

简写为　$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln x_B$

4. 稀溶液中溶剂的某些性质与溶质的本性无关，只与溶液中溶质的数量有关，这些性质称为稀溶液的依数性，包括溶剂的蒸气压下降、凝固点降低（析出纯溶剂固体）、沸点升高（溶质不挥发）和溶液的渗透压。

5. 实际气体混合物中某组分的逸度可以由该组分在混合气体的温度和总

压下单独存在时的逸度与该组分在混合气体的摩尔分数来计算，即

$$f_B=\phi_B p y_B=\phi_B^* p y_B=f_B^* y_B$$

6. 从分子观点来解释理想液态混合物中各组分在全部组成范围内符合拉乌尔定律 $p_B=p_B^* x_B$ 须考虑以下两种因素：①分子的大小相同，即A分子和B分子的体积相同；②分子之间的作用力相同，即A-A，B-B，A-B，之间的作用力均相同。因此当B加入A时，只引起溶液中单位体积内A分子数目相对减少，而不引起A分子周围分子数目和力场的改变，因而，逸出到气相中的A分子数目或A的蒸气压 p_A 只与溶液中A的浓度成正比，p_A 正比于 x_A，可在全部组成范围内符合拉乌尔定律。

7. 当 $\gamma_A=p_A/(p_A^*\cdot x_A)>1$ 时，溶剂的实际蒸气压要大于拉乌尔定律的计算值，为正偏差（见图4-1虚线）；当 $\gamma_A=p_A/(p_A^*\cdot x_A)<1$ 时，溶剂的实际蒸气压要小于拉乌尔定律的计算值，为负偏差（见图4-1点线）。

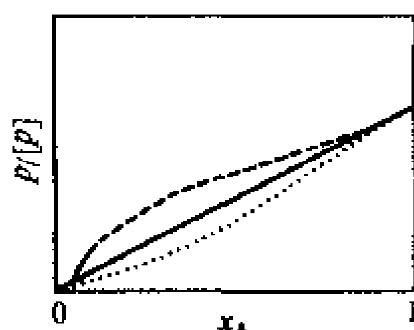


图4-1 蒸气压随组成变化图

8. 实际气体在一定的温度下其摩尔体积 V_m 或偏摩尔体积 V_i（混合物中）随压力 p 的变化以实验数据或相应的状态方程来表示，代入 $d\mu=Vdp$ 后，通过数值或解析积分，虽然原则上可得到化学势表达式，但将十分复杂，形式也将随不同状态方程和不同物质而异。为了得到相对统一而又简洁的化学势表达式，通过校正压力项来消除实际气体偏离理想气体的情况，即参照理想气体的化学势表达式来定义该压力校正项，即为逸度 f

$$f \xlongequal{\text{def}} p^{\ominus}\exp\frac{\mu-\mu^{\ominus}}{RT}(g)$$

显然逸度 f 具有压力 p 的量纲，为状态函数，即为实际气体在化学势表达式中相对于理想气体的校正压力（或分压）。

逸度系数定义为逸度 f 与压力 p 之比，符号用 ϕ 表示

$$\phi \xlongequal{\text{def}} f/p$$

当压力趋于零时，任何实际气体都趋于理想气体，逸度趋于实际压力，因而有

$$\lim_{p\to 0}\phi=\lim_{p\to 0}\frac{f}{p}=1$$

逸度系数又称为逸度因子，与压缩因子很相似。当 $\phi<1$ 时，分子间吸引力为主；当 $\phi>1$ 时，分子间排斥力为主；$\phi=1$ 时，吸引力与排斥力相抵，此时与

理想气体相当。逸度系数的大小实际上反映了实际气体偏离理想气体的程度。

9. 为了使真实液态混合物中组分的化学势具有理想液态混合物中组分化学势同样简洁的表达形式，用活度 a_i 来代替摩尔分数 x，即有

$$\mu_i=\mu_i^*+RT\ln a_i$$

a_i 定义式为 $$a_i \overset{\text{def}}{=\!=} \exp\frac{\mu_i-\mu_i^*}{RT}$$

活度 a_i 与逸度类似，是状态函数，具有强度性质，决定于系统的温度、压力和组成。活度系数 γ_i 定义为

$$\gamma_i=a_i/x_i$$

是真实液体非理想性的一种量度。

10. 对于挥发性溶质的稀溶液，亨利常数 k 为溶质的分压与溶质浓度（x_B，c_B，或 b_B）的比值。在稀溶液中溶质分子周围全部为溶剂分子，亨利常数 k 实际反映了溶质分子 B 与溶剂分子 A 间的相互作用，即 A-B 间作用力。与拉乌尔定律对比，它显然不同于纯溶质的饱和蒸气压，因为纯溶质分子间的作用力为 B-B 间的作用力。

11. 所有组分在全部组成范围内都服从拉乌尔定律的混合物为理想液态混合物。其微观特征为各组分的分子大小相同，相互之间的分子作用力也相同。真实液态混合物不同分子间的作用力是不同的，当 x_B 趋于零时，分子 B 与分子 A 之间的作用力并没有改变，不能视为理想液态混合物，此时组分 B 服从亨利定律。

12. 均相系统中各组分的偏摩尔量 X_i 并非完全独立，有

$$X=\sum_{i=1}^{k}n_iX_i$$

对此式进行全微分得到

$$\mathrm{d}X=\sum_{i=1}^{k}(n_i\mathrm{d}X_i+X_i\mathrm{d}n_i) \tag{1}$$

又因为 $X=X(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$，其全微分为：

$$\mathrm{d}X=\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_j}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_j}\mathrm{d}p+\sum_{i=1}^{k}X_i\mathrm{d}n_i \tag{2}$$

联立式（1）、式（2）两式即得吉布斯-杜亥姆方程

$$\sum_{i=1}^{k}n_i\mathrm{d}X_i=\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_j}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_j}\mathrm{d}p$$

在同温同压下简化为下式

$$\sum_{i=1}^{k} n_i \mathrm{d}X_i = 0$$

或者

$$\sum_{i=1}^{k} x_i \mathrm{d}X_i = 0$$

它表达了无限小过程中各组分的偏摩尔量之间的变化值关系，即 k 个偏摩尔量 X_i 中，只有 $k-1$ 个是独立的。

13. 乙醇是挥发性物质，其饱和蒸气压比同温度下水的饱和蒸气压大。因此，当少量乙醇溶于水后，虽然溶液上方水的蒸气压要降低，但溶液上方总的蒸气压却要增大。其结果导致在相同压力下溶液的沸点降低。关于凝固点下降的说法，也必须有溶液凝固时析出的固体为纯溶剂（冰）的条件才是正确的。而溶液的渗透压只有当存在可以使水通过而乙醇不能通过的半透膜时才能体现出来。

14. 这两个概念都是用热力学解决敞开系统或组成有变化的封闭系统的问题时引入的，但针对性不同。偏摩尔量是由于在指定温度、压力下系统的广延性质如内能 U、焓 H、体积 V 等不能简单加和并且与组分浓度有关时提出的，而化学势则是为解决系统发生相变化、化学变化时的方向和平衡提出的。二者均为系统广延量的偏导数，为强度性质，二者表示式中的下角标不同，化学势的下角标随函数而异，而偏摩尔量的下角标总是恒温、恒压。

15. 超额函数又称为过量函数，定义为实际混合物热力学函数与理想混合物的相应热力学函数之差，即：

$$X^{E} \stackrel{\text{def}}{=\!=} X - X^{id} \quad \text{或} \quad X^{E} \stackrel{\text{def}}{=\!=} \Delta_{mix}X - \Delta_{mix}X^{id}$$

如超额吉布斯函数为：

$$G^{E} = RT \sum_{i=1}^{k} n_i \ln\gamma_i$$

16. 对于逸度及逸度因子的求取，一般可归纳为以下四种方法。在得不到实验数据的情况下可用其余三种半经验的方法做简化处理，准确程度因简化的方式而异。

①实验方法　在一定温度下测得不同压力下的体积，按下式

$$\ln\phi = \ln\frac{f}{px} = \frac{1}{RT}\int_0^p \left(V - \frac{RT}{p}\right)\mathrm{d}p$$

以 $(V/RT - 1/p)$ 为纵坐标对 p 作图，在 0 到压力 p 之间积分，即可得到逸度因子 ϕ。

②状态方程法　如果知道实际气体的状态方程（如维里方程或其他经验方程），就可以代人到方法①中的方程中积分求解逸度因子 ϕ。

③对应状态法　利用普遍化压缩因子计算式 $Z=Z(T_r, p_r)$，结合对比压力 $p_r=p/p_C$，代人到方法①中的方程中积分求解逸度因子 ϕ。即根据 $T_r=T/T_C$ 与 $p_r=p/p_C$ 查普遍化逸度系数图。

④路易斯-兰德尔规则　该规则认为混合物中某组分的逸度因子等于同温、同总压下纯物质的逸度因子，与混合物的组成无关。知道纯物质的逸度因子可得到混合物中某组分的逸度因子。

17. 不会，因为标准态不同时，除了活度 a_i 值有变化外，标准态化学势 μ_i 的值也随之而变，化学势表达式

$$\mu_i=\mu_i^{\ominus}+RT\ln a_i \tag{1}$$

当以纯物质为标准态时

$$\mu_i^{\ominus}=\mu_i^{\ominus}(\mathrm{g})+RT\ln p_i^{\ominus} \tag{2}$$

当以 $b_B=b_B^{\ominus}$ 为标准态时，记为：

$$\mu_i^{\mathrm{l}}=\mu_i^{\ominus,\mathrm{l}}+RT\ln a_i^{\mathrm{l}} \tag{3}$$

$$\mu_i^{\ominus,\mathrm{l}}=\mu_i^{\ominus}+RT\ln k_i \tag{4}$$

因为 $a_i=p_i/p_i^{\ominus}$，$a_i^{\mathrm{l}}=p_i/k_i$ 故

$$a_i=a_i^{\mathrm{l}}k_i/p_i^{\ominus} \tag{5}$$

将式（5）和式（2）代人式（1），得

$$\begin{aligned}\mu_i&=\mu_i^{\ominus}(\mathrm{g})+RT\ln p_i^{\ominus}+RT\ln\frac{a_i^{\mathrm{l}}k_i}{p_i^{\ominus}}\\&=\mu_i^{\ominus}(\mathrm{g})+RT\ln k_i+RT\ln a_i^{\mathrm{l}}\\&=\mu_i^{\ominus,\mathrm{l}}+RT\ln a_i^{\mathrm{l}}=\mu_i^{\mathrm{l}}\end{aligned}$$

这表明化学势不随标准态不同而变化。

二、填空题

1. 偏摩尔量是指多组分系统中的任一____量 X（如____、____、____等）在温度和压力及除了组分 B 以外其他各组分的物质的量均不变的条件下，由于某一组分 B 的物质的量的极微小变化而引起系统____量 X 随组分 B 的物质的量的变化率。

2. 理想液态混合物是指在一定温度下，液态混合物中的任意组分在全部的组成范围内都遵守________定律的混合物，可以认为此溶液中各种分子的________是相同的。

3. 物质标准态的规定如下，固态：固体纯物质在______的状态；液态：纯液体在____的状态；气态：_______在任一温度 T，标准压力 $p^\ominus$ 下的状态。在这些状态下物质所具有的化学势为各自的标准化学势。

4. A、B两液体形成理想液态混合物，已知在温度 T 时纯 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 40kPa$ 和 $p_B^* = 120kPa$，若该混合物在温度 T 及压力 100kPa 时开始沸腾，则此时的液相和气相组成为 x_B=_______，y_B=_______。

5. 在室温下，一定量的苯和甲苯混合，这一过程所对应 ΔH 的大约为_______。

6. 在某温度下，纯液体 A 的饱和蒸气压是纯液体 B 的 13 倍，A 和 B 形成理想液态混合物，若平衡时的气相中 A 和 B 的摩尔分数相等，则液相中 A 和 B 的摩尔分数比为_______。

7. 0.5molNaOH 固体在 288.2K 时溶于 4.559mol 水中形成溶液的蒸气压为 1363.9Pa，而此时纯水的蒸气压为 1704.9Pa。则溶液中水的活度为_______，溶液中溶剂的化学势和纯水的化学势相差_________。

8. 含有某非挥发性溶质的水的稀溶液，在 271K 时凝固，水的 K_f 为 $1.86K \cdot kg \cdot mol^{-1}$、$K_b$ 为 $0.52K \cdot kg \cdot mol^{-1}$，该溶液的正常沸点为____，298.15K 时的渗透压为____。

9. 某温度时，丙酮-氯仿溶液的蒸气压为 29.40kPa，其中丙酮的摩尔分数为 0.287，平衡蒸气中丙酮的摩尔分数为 0.819，已知纯氯仿在此温度下的蒸气压为 29.57kPa，则氯仿在该溶液中的活度为_______，活度因子为_______。

10. 在 298.15K 时，5mol 的 A 和 5molB 形成理想液态混合物，则 $\Delta_{mix}S$ = _______，$\Delta_{mix}G$ = _________，超额熵函数 S^E = _______。

11. 在 298.15K 时，$0.10mol \cdot dm^{-3}$氨的氯仿溶液上，氨的蒸气压为 3.37kPa，而 $0.05mol \cdot dm^{-3}$氨的水溶液上，氨的蒸气压为 0.67kPa，则氨在氯仿和水溶液之间的分配系数 K 为______。

12. 353.15K 时，苯和甲苯的蒸气压分别为 100kPa 和 38.7kPa，二者形成混合物，其平衡气相的组成为 y（苯）为 0.30，则液相的组成 x（苯）为_______。

13. 25g 的 CCl_4 中溶有 0.5455g 的溶质，其平衡气相中 CCl_4 的分压为 11.188kPa，而此温度下纯的饱和蒸气压为 11.400kPa，则此溶质的相对摩尔质量为_______。

14. 298.15K 时，水（A）和丙酮（B）组成溶液，实验测得 $x_B=0.1791$，$p=21.30$kPa，$y_B=0.8782$，已知 $p_B^*=30.61$kPa，$k_{x,B}=185$kPa，将该溶液视为液态混合物，则丙酮（B）的活度系数 γ_B 为_______，将该溶液视为稀溶液，则丙酮（B）的活度系数 $\gamma_{x,B}$ 为_______。

15. 在溶液理论中，称超额熵 S^E 为 0 的溶液为_______溶液，称超额焓 H^E 为 0 的溶液为_______溶液，即_______为 0 的溶液。

16. 下列各种状态 H_2O 的化学势，①298.15K，100kPa，0.05 $mol\cdot dm^{-3}$乙醇的水溶液，μ_1；②298.15K，100kPa，0.01$mol\cdot dm^{-3}$乙醇的水溶液，μ_2；③298.15K，100kPa，纯水，μ_3；按由高到低的顺序排列为_______。

17. 在 325K 时，x（Hg）为 0.497 的 Hg-Tl 汞齐中，Hg 的蒸气压为纯 Hg 的 43.3%，以纯液体为标准态，则 Hg 在 Hg-Tl 汞齐中的活度为_______，活度系数为_______。

☆填空题答案

1. 广延，G、H、U，广延

2. 拉乌尔，作用力

3. 在任一温度 T、标准压力 $p^\ominus$（100kPa）下，在任一温度 T、标准压力 $p^\ominus$(100kPa)下，理想气体

4. 0.75，0.9

5. 0

6. 1∶13

7. 0.8，$-534.7J\cdot mol^{-1}$

8. 273.75K，2.86×10^6Pa

9. 0.182，0.252

10. $57.63J \cdot K^{-1}$，$-17.29kJ$，0

11. 2.5

12. 0.142

13. 117

14. 3.412，0.565

15. 正规，无热，混合热

16. $\mu_3>\mu_2>\mu_1$

17. 0.433，0.871

三、选择题

1. 在 α，β 两相中均含有 A 和 B 两种物质，达到相平衡时，下列各式正确的是（　　）。

A. $\mu_A^\alpha=\mu_B^\beta$　　B. $\mu_B^\alpha=\mu_B^\beta$

C. $\mu_A^\alpha=\mu_B^\alpha$　　D. $\mu_B^\alpha=\mu_A^\beta$

2. 在 298.15K 时 $0.01mol \cdot dm^{-3}$ 葡萄糖水溶液的渗透压 π_1，$0.01mol \cdot dm^{-3}$ 硫酸钾水溶液的渗透压 π_2，下列各项正确的是（　　）。

A. $\pi_1>\pi_2$　　B. $\pi_1<\pi_2$

C. $\pi_1=\pi_2$　　D. 不能确定

3. 组分 B 从 α 相扩散入 β 相中，则以下说法正确的有（　　）。

A. 总是从浓度高的相扩散入浓度低的相

B. 总是从浓度低的相扩散入浓度高的相

C. 平衡时两相浓度相等

D. 总是从高化学势移向低化学势

4. 在 373.15K、101.325kPa 时水和水蒸气构成两相平衡，两相化学势的关系为（　　）。

A. $\mu_g=\mu_l$　　B. $\mu_g>\mu_l$

C. $\mu_g<\mu_l$　　D. 不能确定

5. 在 298.15K 时，A 和 B 两种气体在某溶剂中的亨利系数分别为 k_A 和 k_B，并有 $k_A>k_B$，当 A 和 B 具有相同的分压力时，二者的浓度关系为（　　）。

A. $c_A=c_B$　　B. $c_A>c_B$

C. $c_A < c_B$　　　　　　　　D. 不能确定

6. 对非理想溶液中的溶质，当选假想的、符合亨利定律的、$x_B=1$ 的状态为标准态时，下列结果正确的是（　　）。

A. $x_B \to 0$ 时，$a_B = x_B$　　B. $x_B \to 1$ 时，$a_B = x_B$

C. $x_B \to 1$ 时，$\gamma_B = x_B$　　D. $x_B \to 1$ 时，$\gamma_B = x_B$

7. A 和 B 形成理想溶液，已知 373K 时纯 A 的蒸气压为 133.32kPa，纯 B 的蒸气压为 66.66kPa，与此二元溶液成平衡的气相中的 A 摩尔分数为 2/3 时，溶液中 A 的摩尔分数为（　　）。

A. 1　　B. $\frac{2}{3}$　　C. $\frac{1}{2}$　　D. $\frac{1}{4}$

8. 测定纯乙醇的饱和蒸气压实验是通过测定不同的外压下纯乙醇的沸点来进行的，这种测定饱和蒸气压实验的方法为（　　）。

A. 静态法　　　　　　　　B. 动态法

C. 流动法　　　　　　　　D. 饱和气流法

9. 在 298.15K，101325Pa 时某溶液中溶剂 A 的蒸气压为 p_A，化学势为 μ_A，凝固点为 T_A，上述三者与纯溶剂的 p_A^*，μ_A^*，T_A^* 相比，有（　　）。

A. $p_A^* < p_A$，$\mu_A^* < \mu_A$，$T_A^* < T_A$

B. $p_A^* > p_A$，$\mu_A^* < \mu_A$，$T_A^* < T_A$

C. $p_A^* > p_A$，$\mu_A^* < \mu_A$，$T_A^* > T_A$

D. $p_A^* > p_A$，$\mu_A^* > \mu_A$，$T_A^* > T_A$

10. 在溶液理论中，根据超额函数的特征而定义为正规溶液的是（　　）。

A. $U^E=0$　　　　　　　　B. $H^E=0$

C. $G^E=0$　　　　　　　　D. $S^E=0$

11. 下列活度与标准态的关系表述正确的是（　　）。

A. 活度等于 1 的状态必为标准态

B. 活度等于 1 的状态与标准态的化学势相等

C. 标准态的活度并不一定等于 1

D. 活度与标准态的选择无关

12. 下列关于亨利系数的讨论中，不正确的是（　　）。

A. 其值因溶液组成表示方法不同而异

B. 其值与温度有关

C. 其值与溶质溶剂的性质均有关

D. 其值与溶质的活度有关

13. 对 A，B 二组分理想液态混合物系统中，下列说法不正确的是（　　）。

A. A，B 在全部组成范围内均服从拉乌尔定律

B. 该系统的沸点-组成图中，液相线为一直线

C. 任一组分的化学势表达式为 $\mu_i=\mu_i^{\ominus}(T,p)+RT\ln x_i$

D. 对任一组分均有 $V_B=V_m$，$G_B<G_m$

14. 在讨论稀溶液的蒸气压下降的规律时，溶质必须是（　　）。

A. 挥发性溶质　　B. 气体物质

C. 非挥发性溶质　　D. 电解质

15. 溶剂服从拉乌尔定律同时溶质服从亨利定律的二元溶液是（　　）。

A. 稀溶液　　B. 理想溶液

C. 实际溶液　　D. 共轭溶液

16. 由水（1）和甲醇（2）组成的二元溶液，下列各式不是甲醇在此溶液中化学势的是（　　）。

A. $\left(\dfrac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{S,p,n_1}$　　B. $\left(\dfrac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$

C. $\left(\dfrac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T,V,n_1}$　　D. $\left(\dfrac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$

17. 下列关于稀溶液依数性的讨论中，不正确的是（　　）。

A. 在依数性中最灵敏的性质是渗透压

B. 在依数性公式的推导中，都应用了拉乌尔定律

C. 依数性都可以用来测知溶剂的不纯性

D. 在依数性公式的热力学推导中没有任何近似假定，是十分严格的

18. 对于二元溶液，其组分的平衡分压与组成的关系为杜亥姆-马居尔公式：$d\ln p_1/d\ln x_1 = d\ln p_2/d\ln x_2$，其适用的条件为(　　)。

A. 温度和总压恒定

B. 温度恒定，气相为理想气体

C. 恒温

D. 温度和总压恒定，并且气相为理想气体

19. 在 298.15K 时，纯丙酮的蒸气压为 43kPa，在氯仿的摩尔分数为 0.030 的丙酮-氯仿二元溶液上丙酮的蒸气压为 26.77kPa，则此溶液（　　）。

A. 为理想溶液　　　　B. 对丙酮为正偏差

C. 对丙酮为负偏差　　D. 以上都不对

20. 在室温室压下，进行凝固点降低法测定物质的分子量实验，用纯苯作为溶剂，其正常凝固点为 278.5K，作为恒温浴的介质，下列比较合适的是（　　）。

A. 冰水　　　　B. 干冰

C. 冰盐水　　　D. 液氨

☆选择题答案

1. B	2. B	3. D	4. A
5. C	6. A	7. C	8. A
9. D	10. D	11. B	12. D
13. B	14. C	15. A	16. D
17. D	18. D	19. C	20. C

四、综合应用题

1. 在 100g 苯（C_6H_6）中加入 13.76g 联苯（$C_6H_5C_6H_5$），所形成溶液的沸点比苯高了 2.3K，若加入 21.9g 某种纯富勒烯后形成的溶液的沸点升高了 0.785K。(1) 求该富勒烯的分子量。(2) 若测得纯苯的沸点为 353.25K，求苯的摩尔蒸发热。

解： $K_b = \Delta T_b / b_B = 2.3/(13.76/M_{(联苯)} \div 0.1)$

$$= 2.58(K \cdot mol^{-1} \cdot kg)$$

$$0.785 = 2.58 \times (21.9/M_{(富勒烯)} \div 0.1)$$

则所求 $M_{(富勒烯)} = 720$，该富勒烯为 C_{60}

$$K_B = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{vap} H_{mol}^{\ominus}$$

代入相关数据可得 $\Delta_{vap} H_{mol}^{\ominus} = 31.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 1mol 理想气体在 298.15K 时，由 100kPa 变化到 200kPa，求化学势的变化值。

解：纯理想气体的化学势为 $\mu = \mu^{\ominus} + RT\ln(p/p^{\ominus})$

则 $$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT\ln(p_2/p^{\ominus}) - RT\ln(p_1/p^{\ominus})$$
$$= RT\ln(200/100) = 1718.2\text{J}$$

3. 纯净氮气以很慢的速度通过一由 6.00g 非挥发性有机物（B）溶于 400g 苯（A）的溶液后，再通过纯苯。得知溶液减轻了 4.308g，同时纯苯减轻了 0.032g。问该有机物的分子量。

解：由于氮气通过时足够慢，苯蒸气在氮气中完全能达到饱和。设在题中的温度下氮气通过溶液时苯蒸气在氮气中的分压为 p_A，即苯溶液在此温度下的蒸气压。视混合气体为理想气体，体积为 V，有

$$p_A = \frac{W_1}{M_1 V} RT$$

式中　W_1 为苯蒸气的质量，即苯溶液的失重，为 4.308g，M_1 为苯的相对分子质量。

同理，混合气体再通过纯苯后，混合气体中苯的分压即为相同温度下纯苯的蒸气压 p_A^*，忽略此过程的体积变化，则

$$p_A^* = \frac{W_2}{M_1 V} RT$$

式中　W_2 等于苯溶液的失重和纯苯失重之和，为 4.34g

据拉乌尔定律 $p_A = p_A^* x_A$，可求得

$$x_B = 1 - x_A = 1 - p_A / p_A^* = 1 - W_1/W_2 = 7.4 \times 10^{-3}$$

而

$$x_B = \frac{6.00}{M_2} \div \left(\frac{6.00}{M_2} + \frac{400}{78}\right)$$ 故而求得有机物的相对分子质量 $M_2 = 157$

4. 在某温度下，有 A、B、C 三种物质组成的溶液与固相（为纯 A）、气相（只有 B、C）构成三相平衡系统。在恒温条件下试用气相组成 y_B，液相组成 x_A、x_B，及气、液及固相的平均摩尔体积 V_g、V_l 和 V_s（假设气相是理想混合气体）表达总压力随气相组成的变化情况：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_B}\right)_T = f_{(y_B)}$$

解：

$$G = \sum n_i\mu_i$$

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

又因为 $$dG = -S'dT + V'dp + \sum \mu_i dn_i$$

比较两式，吉布斯-杜亥姆公式

$$\sum n_i d\mu_i + S'dT - V'dp = 0$$

在恒温条件下即为 $$-V'dp + \sum n_i d\mu_i = 0$$

当 $\sum n_i = 1$ 时，上式可表示为 $-Vdp + \sum x_i d\mu_i = 0$

式中 V 为平均摩尔体积，x_i 为 i 组分的摩尔分数，具体到此题的 A，B，C 溶液则有

$$-V_l dp + x_A d\mu_A^l + x_B d\mu_B^l + x_C d\mu_C^l = 0 \qquad (1)$$

固相为纯 A，气相为理想混合气体，故而

$$\mu_A^l = \mu_A^s(T, p)$$

$$\mu_B^l = \mu_B^g(T, p, y_B) = \mu_B^{\ominus, *}(T, p) + RT\ln y_B$$

$$\mu_C^l = \mu_C^g(T, p, y_C) = \mu_C^{\ominus, g}(T, p) + RT\ln y_C$$

在恒温下即得

$$d\mu_A^l = d\mu_A^S = \left(\frac{\partial \mu_A^S}{\partial p}\right)_T dp = V_A^S dp \qquad (2)$$

$$d\mu_B^l = d\mu_B^g(T, p, y_B) = \left(\frac{\partial \mu_B^g}{\partial p}\right)_{T, y_B} dp + \left(\frac{\partial \mu_B^g}{\partial y_B}\right)_{T, p} dy_B$$

$$= V_B^g dp + RT\frac{dy_B}{y_B} \qquad (3)$$

$$d\mu_C^l = d\mu_C^g = (T, p, y_C) = \left(\frac{\partial \mu_C^g}{\partial p}\right)_{T, x_C} dp + \left(\frac{\partial \mu_C^g}{\partial y_C}\right)_{T, p} dy_C$$

$$= V_C^g dp + RT\frac{dy_C}{y_C} = V_C^g dp + RT\frac{dy_C}{1 - y_B} \qquad (4)$$

其中 V_B^g，V_C^g 分别为纯理想气体 B，C 在 T，p 下的摩尔体积，有

$$V_B^g = V_C^g = RT/p \qquad (5)$$

将式（2）、式（3）、式（4）代入式（1），整理得

$$(-V_l + x_A V_s + (x_B V_B^g + x_C V_C^g))dp + RT\left(\frac{x_B}{y_B} - \frac{x_C}{1 - y_B}\right)dy_B = 0$$

结合式（5），即有

$$\left(-V_l+x_A V_s+(x_B+x_C)\frac{RT}{p}\right)dp+RT\left(\frac{x_B}{y_B}-\frac{x_C}{1-y_B}\right)dy_B=0 \qquad (6)$$

对气相有 $V_g=RT/p$ 将此式代入式（6）并结合 $1-x_C=x_A+x_B$ 得到

$$[-V_l+x_A V_s+(1-x_A)V_g]dp+pV_g\left(\frac{x_B}{y_B}-\frac{x_C}{1-y_B}\right)dy_B=0$$

整理为

$$[(V_g-V_l-x_A(V_g-V_s)]\frac{dp}{p}=V_g\frac{(1-x_A)y_B-x_B}{(1-y_B)y_B}dy_B$$

从而得到所求

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_B}\right)_T=\frac{(1-x_A)y_B-x_B}{(1-y_B)y_B}\cdot\frac{V_g}{V_g-V_l-x_A(V_g-V_s)}$$

5. 在稀溶液中，若溶剂服从拉乌尔定律，则在相同浓度范围内溶质服从亨利定律。

解：设在气相中恒温通入惰性气体以保持系统总压不变，则溶剂 A 的饱和蒸气压 p_A^* 是常数，若溶剂 A 在浓度 $x_A \to 1$ 的范围内服从拉乌尔定律 $p_A=p_A^* x_A$，则

$$\ln p_A=\ln p_A^*+\ln x_A$$

两边对 x_A 微分得

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial x_A}\right)_{T,p}$$

即 $\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}=1$ 将此式代入杜亥姆-马居尔公式 $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_{T,p}$

得 $\left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_{T,p}=1$ 或 $d\ln p_B=d\ln x_B$

在相同浓度范围内，对溶质 B 为 $x_B \to 0$ 范围内不定积分得

$$\ln p_B=\ln x_B+C \quad 即 \quad p_B=kx_B$$

在相同浓度范围内服从亨利定律，证毕。

6. 若气体状态方程为 $pV_m(1-\beta p)=RT$，求该实际气体的逸度表示式。

解：纯物质的摩尔体积

$$V_m=(\partial\mu/\partial p)_T \quad 有 \quad d\mu=V_m dp \qquad (1)$$

纯气体的化学势 $\qquad \mu=\mu^\ominus+RT\ln(f/p^\ominus)$

恒温时即有 $\qquad d\mu=RT d\ln(f/p^\ominus) \qquad (2)$

将式（1）、式（2）联立，并定积分

$$\int_{f^*}^{f} RT\mathrm{d}\ln(f/p^\ominus) = \int_{p^*}^{p} V_m \mathrm{d}p = \int_{p^*}^{p} \frac{RT}{p(1-\beta p)}\mathrm{d}p$$

即 $RT\ln\frac{f}{f^*} = RT\int_{p^*}^{p}\left(\frac{1}{p}-\frac{\beta}{1-\beta p}\right)\mathrm{d}p = RT\left(\ln\frac{p}{p^*}-\ln\frac{1-\beta p}{1-\beta p^*}\right)$

当 $p^* \to 0$ 时，$f^* \to p^*$，$1-\beta p^* \to 1$

所以 $$\ln f = \ln\frac{p}{1-\beta p}$$

即得所求 $$f = \frac{p}{1-\beta p}$$

7．将氨（NH_3）气视为范德华气体，其范德华常数 $a=0.423\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{mol}^{-2}\cdot\mathrm{m}^6$，$b=3.71\times10^{-5}\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{m}^3$，求在 473K，100 个标准压力 $p^\ominus$ 下的逸度系数。

解：先求出范德华气体的逸度表达式，再代入所给数据计算。

由上题知逸度定义式

$$RT\ln\frac{f}{f^*} = \int_{p^*}^{p} V_m \mathrm{d}p$$

结合范德华方程 $p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$ 变换积分变量

$$RT\ln\frac{f}{f^*} = \int_{p^*}^{p} V_m \mathrm{d}\left(\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}\right)$$

$$= RT\int_{V_m^*}^{V_m}\left[\frac{2a}{RTV_m^2}-\frac{V_m}{(V_m-b)^2}\right]\mathrm{d}V_m$$

$$= RT\int_{V_m^*}^{V_m}\left[\frac{2a}{RTV_m^2}-\frac{1}{V_m-b}-\frac{b}{(V_m-b)^2}\right]\mathrm{d}V_m$$

$$= RT\left[-\frac{2a}{RTV_m}-\ln\left((V_m-b)+\frac{b}{V_m-b}\right)\right]_{V_m^*}^{V_m}$$

$$= RT\left[\frac{b}{V_m-b}\left(1-\frac{V_m-b}{V_m^*-b}\right)-\ln(V_m-b)+\ln(V_m^*-b)-\frac{2a}{RTV_m}\left(1-\frac{V_m}{V_m^*}\right)\right]$$

当 $p^* \to 0$ 时，$f^* \to p^*$，$V_m/V_m^* \ll 1$，$(V_m-b)/(V_m^*-b) \ll 1$，从而得到

$$\ln f = \frac{b}{V_m-b}-\frac{2a}{RTV_m}-\ln(V_m-b)+\ln(V_m^*-b)+\ln p^*$$

在 $p^* \to 0$ 时，可以认为 $p^*(V_m^*-b)=RT$

范德华气体的逸度表达式为

$$\ln f = \ln\frac{RT}{V_m-b}+\frac{b}{V_m-b}-\frac{2a}{RTV_m} \tag{1}$$

将题中数据代入范德华气体方程

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b) = RT$$

解得 $V_m=3.057\times10^{-4}m^3\cdot mol^{-1}$

代入逸度公式（1），解得逸度

$$f=8.347\times10^6 Pa$$

逸度系数为 $\gamma=f/p=0.8347$

8. 固体B可溶于液体溶剂A中，B在A中的饱和溶解度以摩尔分数 x_B 表示，若该溶液可视为理想液态混合物，并且B的熔点为 T_f，熔化热为 $\Delta_f H_m$，试证明 x_B 和溶液 T 的关系（假定 $\Delta_f H_m$ 与 T 无关）为

$$\ln\frac{1}{x_B}=\frac{\Delta_f H_m}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_f}\right)$$

解：在恒温恒压下，B的饱和溶液中存在固液两相平衡，其化学势相等

$$\mu_B^s(T,p)=\mu_B^l(T,p,x_B)$$

而

$$\mu_B^l=\mu_B^\ominus+RT\ln x_B$$

$$-\ln x_B=\frac{\mu_B^\ominus-\mu_B^s}{RT}=\frac{\Delta_f G_m}{RT}=\frac{\Delta_f H-T\Delta_f S}{RT}$$

$$\frac{d\ln x_B}{dT}=\frac{\Delta_f H_m}{RT^2}$$

分离变量，积分 $\int_{x_B}^{1}\ln x_B=\int_{T}^{T_f}\frac{\Delta_f H_m}{RT^2}dT$

得到 $\ln\frac{1}{x_B}=\frac{\Delta_f H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T}\right)$

9. 298K时，物质的量为 n 的NaCl溶于1000g水中，形成溶液的体积 V 与物质的量 n 之间的关系为：

$$V/cm^3=1001.38+16.625n/mol+1.7738(n/mol)^{3/2}+0.1194(n/mol)^2$$

试计算 $b=1mol/kg$ NaCl溶液中 H_2O 和NaCl的偏摩尔体积。

解：由 $V/cm^3=1001.38+16.625n/mol+1.7738(n/mol)^{3/2}+0.1194(n/mol)^2$

NaCl的偏摩尔体积

$$V(NaCl)=V_2=\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}=16.625+3/2\times1.7738n^{1/2}+2\times0.1194n$$

当 $n=1$ 时，$V(NaCl)=19.5245cm^3$

由 $V=n_1V_1+n_2V_2$，而 $n_1=1000/18=55.55mol$

对 $b_2=1\text{mol/kg}$ 的 NaCl 溶液，其总体积为

$$V=1001.38+16.625+1.7738+0.1194=1019.89\text{cm}^3$$

所以 $$V_1=(V-n_2V_2)/n_1=18.0084\text{cm}^3$$

第五章　化学平衡

基　本　要　求

- 掌握标准平衡常数的定义；理解等温方程和范特霍夫方程的推导并会应用。
- 掌握用热力学数据计算平衡常数及平衡组成的方法；判断在一定条件下化学反应可能进行的方向；会分析温度、压力、组成等因素对化学平衡的影响。
- 了解真实气体化学平衡。

学　习　要　点

一、理想气体反应的化学平衡

1. 化学反应的吉布斯函数变化

(1) 摩尔反应吉布斯函数变　表示 T、p、ξ 时，把 $d\xi$ 的微量反应折合成每摩尔反应时所引起的吉布斯函数变化，也等于反应系统量为无限大时发生 1mol 反应引起的吉布斯函数变化。

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

(2) 化学反应的平衡条件

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = 0 \text{（平衡）} \tag{5-1}$$

2. 等温方程及标准平衡常数

(1) 理想气体反应的等温方程　根据 $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$ 及 $\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln p_B/p^{\ominus}$ 可得：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln \prod_B (p_B/p^{\ominus})^{\nu_B} \qquad (5\text{-}2)$$

式（5-2）叫做理想气体反应的等温方程，式中$\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum \nu_B \mu_B^{\ominus}$。

若定义 $J_p = \prod_B (p_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$ 为压力商，则此等温方程可表示为：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J_p \qquad (5\text{-}3)$$

（2）理想气体反应的标准平衡常数

$$K^{\ominus} \overset{\text{def}}{=\!=\!=} \exp\ (-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)$$

或
$$\Delta_r G_m^{\ominus} \overset{\text{def}}{=\!=\!=} -RT\ln K^{\ominus} \qquad (5\text{-}4)$$

$K^{\ominus}$ 称为标准平衡常数。由定义式（5-4）可知，$K^{\ominus}$ 是无量纲的，且只是温度的函数。

将式（5-4）代入式（5-3），可得平衡时，$K^{\ominus} = J_p$。这说明，当一定温度下反应达到平衡时，各反应组分的平衡压力商 J_p(平衡)等于恒定的常数——$K^{\ominus}$，与总压及气相组成无关。

对于理想气体反应：

$$\sum_B \nu_B \mathrm{B} = 0$$

$$K^{\ominus} = J_p(\text{平衡}) = \prod_B (p_B(\text{平衡})/p^{\ominus})^{\nu_B} = K_p^{\ominus} \qquad (5\text{-}5)$$

由上式可知，$K^{\ominus}$ 与标准态压力 $p^{\ominus}$ 有关。$p^{\ominus}$ 改变，$K^{\ominus}$ 将随之而变。国家标准规定 $p^{\ominus} = 100\ \text{kPa}$。

在任意反应时刻，$\Delta_r G_m = -RT\ln K^{\ominus} + RT\ln J_p = RT\ln\ (J_p/K^{\ominus})$

因此，当 $J_p < K^{\ominus}$ 时，反应可能自发进行；

当 $J_p = K^{\ominus}$ 时，反应达到平衡；

当 $J_p > K^{\ominus}$ 时，反应不能自发进行(逆向可能自发进行)。

故可由 J_p 与 $K^{\ominus}$ 的对比来判断反应的方向和限度。

（3）理想气体反应的 K_p、K_c、K_y、K_n　对于理想气体反应$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = l\mathrm{L} + m\mathrm{M}$，在温度为 T，压力为 p，反应达到平衡时，各组分的浓度分别可以用分压 p_B，物质的量浓度 c_B，摩尔分数 y_B 等表示，于

是有

$$K_p=\prod_B(p_B)^{\nu_B};K_c=\prod_B(c_B)^{\nu_B};K_y=\prod_B(y_B)^{\nu_B};K_n=\prod_B(n_B)^{\nu_B}$$

K_p 为以分压表示的平衡常数，它的单位为 $[p]^{\sum_B\nu_B}$，如 p 的单位采用 kPa，K_p 的单位即为 $(kPa)^{\sum_B\nu_B}$；K_c 为以浓度表示的平衡常数，它的单位为 $[c]^{\sum_B\nu_B}$，如 c 的单位采用 $mol\cdot dm^{-3}$，K_c 的单位即为 $(mol\cdot dm^{-3})^{\sum_B\nu_B}$。

由 $K^\ominus=\prod_B(p_B(\text{平衡})/p^\ominus)^{\nu_B}$ 可知：

$$① K^\ominus=\prod_B(p_B/p^\ominus)^{\nu_B}_{eq}=\left[\frac{(p_L/p^\ominus)^l(p_M/p^\ominus)^m}{(p_A/p^\ominus)^a(p_B/p^\ominus)^b}\right]_{eq}$$

$$=K_p\cdot(p^\ominus)^{-\sum\nu_B} \qquad (5\text{-}6)$$

由式 (5-6) 可见，对于理想气体化学反应或低压下的气相反应，K_p 正比于标准平衡常数 $K^\ominus$。K_p 只决定于反应本性和温度，与总压以及各物质的平衡组成无关。由上式还可看出，K_p 不受 $p^\ominus$ 选取的影响。

因 $p_B=py_B$，$p_B=pn_B/\sum n_B$，$p_B=n_BRT/V=c_BRT$，故有

$$②K^\ominus=K_y\cdot(p/p^\ominus)^{\sum\nu_B},\ K^\ominus=K_n\cdot[p/(p^\ominus\sum n_B)]^{\sum\nu_B} \qquad (5\text{-}7)$$

式中　p 为总压，n_B 为混合物中任一反应气体 B 的物质的量，$\sum n_B$ 中的 n_B 还应包括混合物中不参加反应的惰性气体的物质的量。由上式可看出，K_y 和 K_n 都随总压 p 而变，K_n 还与混合气体总的物质的量 $\sum n_B$ 有关。

$$③ K^\ominus=K_c\cdot(RT/p^\ominus)^{\sum\nu_B} \text{令} K_c^\ominus=\prod_B(c_B/c^\ominus)^{\nu_B} \qquad (5\text{-}8)$$

则　$K^\ominus=K_c^\ominus\cdot(c^\ominus RT/p^\ominus)^{\sum\nu_B}$　　$K_p=K_c\cdot(RT)^{\sum\nu_B}$

由式 (5-8) 可见，对于理想气体化学反应或低压下的气相反应，K_c 也正比于标准平衡常数 $K^\ominus$。K_c 也只决定于反应本性和温度，与总压以及各物质的平衡组成无关。并且不受 $p^\ominus$ 选取的影响。

当气体计量系数的代数和 $\sum\nu_B=0$ 时，

$$K^\ominus=K_p=K_c=K_y=K_n$$

还要注意，无论是平衡常数或标准平衡常数都与化学反应计量

方程的写法有关。例如 SO_2 氧化反应：



① $SO_2+\frac{1}{2}O_2 \xlongequal{} SO_3 \qquad K_1^{\ominus}$



② $2SO_2+O_2 \xlongequal{} 2SO_3 \qquad K_2^{\ominus}$

显然　　$(K_1^{\ominus})^2=K_2^{\ominus}$

(4) 有纯凝聚相参加的理想气体反应　若反应为：$a\mathrm{A(g)}+b\mathrm{B(s)}=l\mathrm{L(g)}+m\mathrm{M(s)}$，在忽略压力对固体或液体化学势的影响的情况下，平衡时可以得到：

$$K^{\ominus}=\frac{(p_{\mathrm{L}}/p^{\ominus})^{l}}{(p_{\mathrm{A}}/p^{\ominus})^{a}} \quad (\text{平衡}) \tag{5-9}$$

因此，在有纯凝聚相参加的理想气体反应中，各气相组分的平衡压力商等于标准平衡常数 $K^{\ominus}$，其中不出现凝聚相。

应注意式(5-9)中的 $K^{\ominus}$ 的表示式中虽不包含固体(或液体)组分的分压，但由 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 计算 $K^{\ominus}$ 时却包含所有参加反应的物质处于标准态时的化学势。

3. 平衡常数测定及平衡组成计算

计算平衡组成的最基本数据是标准平衡常数 $K^{\ominus}$，$K^{\ominus}$ 可由实验测定平衡组成来求算，也可按式(5-4)由 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 计算。

平衡测定的前提是所测组成必须是平衡时的组成。平衡组成应有如下特点：

(1) 只要条件不变，平衡组成应不随时间变化；

(2)一定温度下，由正向或逆向反应的平衡组成所算得的 $K^{\ominus}$ 应一致；

(3) 改变原料配比所得的 $K^{\ominus}$ 应相同。

常用术语：

$$\text{转化率}=\frac{\text{某反应物消耗掉的数量}}{\text{该反应物的原始数量}}$$

$$\text{产率}=\frac{\text{转化为指定产物的某反应物数量}}{\text{该反应物的原始数量}}$$

4. 标准摩尔反应吉布斯函数的计算

(1) 由 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 计算 $\Delta_r G_m^{\ominus}$：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_B^\ominus \tag{5-10}$$

(2) 由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 及 $S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \tag{5-11}$$

式中 $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^\ominus$；$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_B^\ominus$

故可由标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 及标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$。

(3) 由有关反应计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

5. 温度对标准平衡常数的影响

(1) 吉布斯-亥姆霍兹方程

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G/\partial T)_{p,x} \tag{5-12a}$$

或
$$(\partial \Delta G/\partial T)_{p,x} = (\Delta G - \Delta H)/T \tag{5-12b}$$

此二式统称为吉布斯-亥姆霍兹方程，它给出了 ΔG 与 T 的关系。

为便于应用，将 $\Delta G/T$ 对 T 取偏导数，得

$$[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_{p,x} = -\Delta H/T^2$$

(2) 平衡常数与温度间关系的微分形式

$$\mathrm{d}\ln K^\ominus/\mathrm{d}T = \Delta_r H_m^\ominus/(RT^2) \tag{5-13}$$

式 (5-13) 常称为范特霍夫方程，它是计算 $K^\ominus$-T 关系的基本方程。式中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为标准摩尔反应焓。由此式可看出：放热反应 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$，即升高温度 $K^\ominus$ 减小，平衡向反应物方向移动；吸热反应则反之，与平衡移动原理相一致。

(3) 平衡常数与温度关系的积分形式

①$\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数时 $K^\ominus$ 的计算：

定积分：

$$\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{5-14}$$

不定积分：

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\cdot\frac{1}{T} + C \tag{5-15}$$

②$\Delta_r H_m^\ominus$ 为变量时 $K^\ominus$ 的计算　若反应前后热容有明显变化，

则反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不能按常量处理，尤其温度变化的范围很大时，更应考虑 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 随温度的变化，这时必须先找出 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 与 T 的函数关系，然后才能积分。

6. 影响理想气体反应平衡的其他因素

(1) 压力对理想气体反应平衡转化率的影响　对理想气体反应，压力 p 的改变对 $K^{\ominus}$ 无影响，但对平衡移动有影响。由式(5-7) $K^{\ominus}=(p/p^{\ominus})^{\sum\nu_B}\cdot K_y$ 可知，当温度一定时，$K^{\ominus}$ 及 $\sum\nu_B$ 均为一定值。显然，若 $\sum\nu_B>0$，增大压力将减少 K_y，即平衡向反应物方向移动。若 $\sum\nu_B<0$，则可类推。

(2) 惰性组分对平衡转化率的影响　惰性组分是指系统中不参加反应的组分。设包括惰性组分在内，反应系统中物质的总量为 $\sum n_B$，则由式(5-7)$K^{\ominus}=[p/(p^{\ominus}\sum n_B)]^{\sum\nu_B}K_n$ 可知，当总压一定时，增加惰性组分，则气体物质的量 $\sum n_B$ 增大，对于 $\sum\nu_B>0$ 的反应，则式中 K_n 增大，故平衡向产物方向移动，即增加惰性组分有利于气体物质的量增大的反应。若 $\sum\nu_B<0$，惰性组分增大，则 K_n 减少，对反应不利。

(3) 反应物配比对平衡转化率的影响　对于化学反应：$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}=l\mathrm{L}+m\mathrm{M}$，若原料气中只有反应物而无产物，可以证明，当反应物配比 $\frac{n_B}{n_A}=\frac{b}{a}$，即原料气中两种气体物质的量之比等于化学计量比时，产物 L、M 在混合气体中的含量（摩尔分数）为最大。

如果两种原料气中，B 气体较 A 气体便宜，而 B 气体又容易从混合气体中分离，那么，根据平衡移动原理，为了充分利用 A 气体，可以使 B 气体大大过量，以尽量提高 A 的转化率。这样做，虽然在混合气体中产物的含量低了，但经过分离得到更多的产物，在经济上还是有益的。

7. 同时反应平衡组成的计算

若某些反应组分同时参加两个以上的反应，则称为同时反应。计算同时反应的平衡组成，须先确定有几个独立反应。若几个反应相互间没有线性组合的关系，这几个反应就是独立反应。

每一个独立反应有一个反应进度，而且每一个独立反应可列出一个独立的平衡常数式。因此若原始组成已知，则能算出达到平衡时各个独立的反应进度，从而也就能算出平衡组成。但应注意，任一反应组分，不论它同时参加几个反应，其浓度（或分压）只有一个。

二、实际反应的化学平衡

1. 真实气体反应的化学平衡

(1) 真实气体组分 B 的化学势为 $\mu_B=\mu_B^\ominus+RT\ln(f_B/p^\ominus)$，可推出 $\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln\prod_B(f_B/p^\ominus)^{\nu_B}$，代入式（5-4）可得：

$$K^\ominus=\prod_B(f_B/p^\ominus)^{\nu_B}\quad（平衡）\qquad(5\text{-}16)$$

它与理想气体反应式（5-5）类似，只是用 f 取代 p。$K^\ominus$ 无量纲，其值决定于反应本性、温度及 $p^\ominus$ 的选取。

(2) 以逸度表示的平衡常数：

$$K_f=\prod_B(f_B)^{\nu_B}\qquad(5\text{-}17)$$

式中 K_f 为以逸度表示的平衡常数，它的单位为 $[p]^{\sum_B\nu_B}$，注意逸度与压力的单位相同，如采用 kPa，K_f 的单位即为 $(\mathrm{kPa})^{\sum_B\nu_B}$。由 $K^\ominus=\prod_B(f_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 可知：

$$K^\ominus=K_f\cdot(p^\ominus)^{-\sum\nu_B}\qquad(5\text{-}18)$$

由上式可见，对于实际气体化学反应，K_f 正比于标准平衡常数 $K^\ominus$。K_f 只决定于反应本性和温度，与总压以及各物质的平衡组成无关，也不受 $p^\ominus$ 选取的影响。

在实际应用中，要用压力和逸度因子来表示逸度，即 $f_B=p_B\phi_B$ 代入式（5-17）得

$$K_f=\prod_B(p_B)^{\nu_B}\cdot\prod_B(\phi_B)^{\nu_B}$$

令 $\quad K_\phi=\prod_B(\phi_B)^{\nu_B}\qquad$ 所以 $K_f=K_p\cdot K_\phi\qquad(5\text{-}19)$

式中　ϕ_B 是平衡时组分 B 的逸度因子，K_ϕ 称为逸度因子比。K_ϕ 仅形式上与平衡常数相同，但并非平衡常数，它是反应物质的特性。

由于逸度因子是温度、压力和组成的函数，因此实际气体化学反应并不像 K_f 那样只决定于反应的本性和温度，还依赖于压力和组成。只有当压力很低，可看作理想气体时，以分压表示的 K_p 才是决定于反应本性和温度的函数。

2. 混合物中的化学平衡

（1）液态或固态混合物中某组分 B 的化学势为 $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln a_B$，可推出 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln \prod_B a_B^{\nu_B}$，代入式（5-4）可得：

$$K^\ominus = \prod_B a_B^{\nu_B} \qquad \text{（平衡）} \tag{5-20}$$

（2）以活度表示的平衡常数：

$$K_a = \prod_B a_B^{\nu_B} \tag{5-21}$$

式中　K_a 无量纲。比较式（5-20）与式（5-21），可得：

$$K^\ominus = K_a \tag{5-22}$$

由上式可见，对于液态或固态实际混合物中的化学反应，以活度表示的平衡常数 K_a 等于标准平衡常数 $K^\ominus$。K_a 只决定于反应本性和温度，与压力（不太高）以及各物质的平衡组成无关。

（3）以摩尔分数表示的平衡常数　对于液态或固态的实际混合物，在应用时用摩尔分数和活度因子来表示活度，即 $a_B = \gamma_B x_B$。将之代入式（5-21）可得：

$$K_a = \prod_B (x_B)^{\nu_B} \cdot \prod_B (\gamma_B)^{\nu_B}$$

令

$$K_x = \prod_B (x_B)^{\nu_B} \qquad K_\gamma = \prod_B (\gamma_B)^{\nu_B} \tag{5-23}$$

K_x 称为以摩尔分数表示的平衡常数，K_x 无量纲。γ_B 是平衡时组分 B 的活度因子，K_γ 称为活度因子比。K_γ 也并非平衡常数，它是反应物质的特性。

所以
$$K_a = K_x \cdot K_\gamma \tag{5-24}$$

由于活度因子是温度（压力）和组成的函数，因此液态或固态实际混合物中的反应的 K_x 不像 K_a 那样只决定于反应的本性和温度，还依赖于组成。

练 习 题

一、思考与讨论

1. 用化学势表示 $2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ 反应的平衡条件，以及反应向右进行和向左进行的条件。

2. 在 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 式中，$K^\ominus$ 是理想气体反应的标准平衡常数，$K^\ominus$ 与什么有关？

3. 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$，所以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示恒温、恒压下化学反应达到平衡时的吉布斯函数变化，这种说法对吗？为什么？

4. 在等温方程式中 $\Delta_r G_m = -RT\ln K^\ominus + RT\ln J_p$，$\Delta_r G_m$、$K^\ominus$ 均是温度的函数，J_p 亦是温度的函数，对吗？为什么？J_p 与 $K^\ominus$ 有什么区别？

5. 如何从平衡条件导出化学反应等温式？如何使用这个公式？

6. 理想气体和真实气体的平衡常数表示式有什么不同？它们是如何推导出来的？

7. 如何理解 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的意义？如何由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 估计反应的可能性？

8. 比较 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r G_m^\ominus$，$\Delta_f G_m^\ominus$ 三个物理量的异同，浅析它们之间的关系。

9. 比较温度对化学反应的转化率的影响，与压力、惰性气体及反应物配比对化学反应的转化率影响有什么不同？

10. 试写出 $K^\ominus$、K_p、K_c、K_f、K_a、K_x 的定义式。对实际气体反应，在 $K^\ominus$、K_f、K_p 中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有

关？对理想气体反应，情况又怎样？对液态和固态混合物中的反应，在 $K^{\ominus}$、K_a、K_x 中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？哪些还与组成有关？

11. 若反应：$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow SO_3(g)$的标准平衡常数为 $K_1^{\ominus}$，则反应 $2SO_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2SO_3(g)$的标准平衡常数 $K_2^{\ominus}$ 是多少？两反应达平衡时，哪一个反应的转化率更高？

12. 因为理想气体反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 仅与温度有关，所以温度一定时，在任何压力下化学反应的平衡组成都不变，平衡分压都不变，这种说法对吗？为什么？

13. 是否凡是 $\Delta_r G_m^{\ominus}>0$ 的反应，在任何条件下均不能自发进行，而凡是 $\Delta_r G_m^{\ominus}<0$ 的反应，在任何条件下都能自发进行？

14. 反应 $SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow SO_3(g)$在 298.15K，标准状态下的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是否就是 SO_3（g）的标准摩尔生成吉布斯函数值 $\Delta_f G_m^{\ominus}$？

15. 反应 $2C(石墨)+O_2(g)=\!=\!=2CO(g)$在 298.15K 标准状态下的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是 CO（g）的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 的 2 倍，对吗？为什么？

16. 为什么说当反应的 $\Delta_r C_{p,m}^{\ominus}\approx 0$ 时，

①反应热 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 与温度无关；

②反应熵变 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 与温度无关；

③反应的 $K^{\ominus}$ 与温度有关吗？为什么？

17. 什么是固体物质的分解温度和分解压力？它们由什么决定？在反应达平衡时，向反应体系增加反应物，平衡是否移动？

18. 平衡常数改变，平衡一定会移动。若平衡移动，平衡常数值是否一定改变，若平衡常数不变，平衡是否一定不移动？

19. 对于 $\sum_B \nu_B=0$ 的任何理想气体反应，一定温度下增大压力，平衡是否移动？$K^{\ominus}$ 是否改变？K_p 是否改变？

20. 在一定温度压力下，某反应的 $\Delta_r G_m>0$，是否能找到合适的催化剂使反应能够正向进行？

21. 反应 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ 既可以在气相中进行，也可以在溶液（以 CCl_4 或 $CHCl_3$ 作溶剂）中进行，若都用物质的量浓度 c 来表示其平衡常数 K_c，在相同的温度下，两者的 K_c 值是否相等？

22. 当选取不同的标准态时，反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 也随之不同。由此得到的 $\Delta_r G_m$ 是否也随之不同？对于同一反应，到达平衡时系统的组成是否相同？

23. 工业上制取水煤气的反应为：$C(s)+H_2O(g) \xrightleftharpoons{\Delta} CO(g)+H_2(g)$，在 673K 时达到平衡，反应的 $\Delta_r H_m = 133.5 kJ \cdot mol^{-1}$。试讨论下列因素对平衡的影响。

①增加碳的数量； ②提高反应温度；
③增加体系的总压力； ④增加水气分压；
⑤增加氮气。

24. 某气相反应 $\sum_B \nu_B B = 0$ 在一带有活塞的气缸中进行。当温度恒定时，随着外压的升高，平衡转化率增大；当外压恒定时，随着温度的升高，平衡转化率降低。问此反应是放热反应还是吸热反应，$\sum_B \nu_B$ 是大于 0，还是小于 0？

25. 已知反应 $A(s) \longrightarrow B(s)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus} = (980 - 1.65T/K)$ $J \cdot mol^{-1}$，问在 373K 和 100kPa 下哪一种物质相对稳定？转变温度是多少？

26. 温度为 T，压力为 101.325kPa 下，某反应 $A(g)+B(g) \Longrightarrow D(g)+E(g)$ 达到平衡，若压力提高 500 倍，问：

①若参加反应各气体均是理想气体，平衡有无变化？

②若各气体的逸度系数：$\varphi_A = 1.25$，$\varphi_B = 0.76$，$\varphi_C = 1.07$，$\varphi_D = 1.13$，问平衡向哪个方向移动？

☆思考与讨论答案

1. 反应 $2SO_2+O_2 \Longrightarrow 2SO_3$ 达到平衡时的条件为 $2\mu_{SO_2}+\mu_{O_2}=2\mu_{SO_3}$，当 $2\mu_{SO_2}+\mu_{O_2}>2\mu_{SO_3}$ 时，反应正向进行；当 $2\mu_{SO_2}+\mu_{O_2}<2\mu_{SO_3}$ 时，反应逆向进行。

2. $K^{\ominus}$ 是温度的函数，与总压及气相组成无关。$K^{\ominus}$ 还与 $p^{\ominus}$ 的选取有关，并且和化学反应计量式的写法有关。

3. 不对。恒温、恒压下化学反应达到平衡时的吉布斯函数变化为 0。$\Delta_r G_m^\ominus$ 表示反应体系各组分都处于标准状态时发生一摩尔反应的吉布斯函数变化。

4. 不对。J_p 为压力商，它是一个瞬时值，不是温度的函数。$K^\ominus$ 为标准平衡常数，它只与温度有关，与总压及气相组成无关。可通过比较 J_p 与 $K^\ominus$ 的大小来判断反应的方向。

5. 反应达平衡时，根据 $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$ 及 $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln p_B/p^\ominus$ 可得：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$$

上式叫做理想气体反应的等温方程，式中 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \mu_B^\ominus$。

若定义 $J_p = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 为压力商，则此等温方程可表示为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p$$

可通过求算 $\Delta_r G_m$ 值来判断反应的进行方向，J_p 为任一反应进程压力商。$\Delta_r G_m^\ominus$ 为温度的函数，可通过热力学数据进行求算。

6. 真实气体的平衡常数式是用各组分的逸度 f 表示的，而理想气体的平衡常数式是用各组分的分压 p 表示的。它们都是根据标准平衡常数的定义：

$$K^\ominus \overset{\text{def}}{=\!=} \exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT)$$

推导出来的。差别在于理想气体和真实气体的化学势表示式不同。

7. $\Delta_r G_m^\ominus$ 为反应的标准摩尔反应吉布斯函数变化。它反映了反应体系中各组分都处于标准态时的反应趋势。若想判断任一反应时刻的方向，必须用

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p$$

来求算 $\Delta_r G_m$ 的值或由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 求出反应的标准平衡常数，再与 J_p 比较即可。

8. $\Delta_r G_m^\ominus$ 为标准摩尔反应吉布斯函数变化，它可由 $\Delta_f G_m^\ominus$ 来求算，$\Delta_f G_m^\ominus$ 为标准摩尔生成吉布斯函数。$\Delta_r G_m$ 为反应瞬间的摩尔吉布斯函数变化，可用来判断反应进行的方向。

9. 温度是通过改变标准平衡常数来改变化学反应的转化率，其他因素都不能改变反应的标准平衡常数。

10. （略）

11. $K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^2$，两反应达平衡时，转化率相同。因为它们本就是同一反应的不同表示形式。

12. 不对。由于其他条件的影响，标准平衡常数不变，并不能说明平衡组

成及分压不变。

13. 不对。$\Delta_r G_m^\ominus$ 的值只能判断反应体系中各组分处于标准状态时的反应方向，却不能判断任何条件下的反应方向。

14. 不是。因为 SO_3 必须是由单质生成。

15. 对。

16. 因为 $\Delta_r H_{m,2}^\ominus = \Delta_r H_{m,1}^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$，$\Delta_r S_{m,2}^\ominus = \Delta_r S_{m,1}^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$，由此可见，当 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 时，$\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的值不随温度的改变而改变。反应的标准平衡常数与温度有关，因为由范特霍夫方程可知，$d\ln K^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus / (RT^2)$，当 $\Delta_r H_m^\ominus \neq 0$ 时，$K^\ominus$ 就随着温度的变化而变化。

17. （略）

18. （略）

19. 对于 $\sum_B \nu_B = 0$ 的任何气相反应，增大压力，平衡不移动，$K^\ominus$ 不改变，K_p 也不改变。

20. 不能。因为催化剂可以改变反应的速度，却不能改变反应进行的方向。

21. 不等。因为选取的标准态不同。

22. 当选取不同的标准态时，所得到的 $\Delta_r G_m$ 值相同。对于同一反应，到达平衡时系统的组成也相同。

23. 对于制取水煤气反应：

①增加碳的数量，平衡不移动；

②提高反应温度，平衡向右移动；

③增加体系的总压力，平衡向左移动；

④增加水气分压，平衡向右移动。

⑤增加氮气，平衡向右移动。

24. 此反应为放热反应，$\sum_B \nu_B < 0$。

25. 在 373K 时 A (s) 物质相对稳定，转变温度为 594K。

26. 在温度不变时，将压力提高 500 倍，

①若参加反应各气体均是理想气体，平衡无变化。

②因为 $K_\varphi = 1.27 > 1$，所以在高压下 K_p 减小，平衡向左移动。

二、填空题

1. 已知 718K 时 $Ag_2O(s)$ 的分解压力为 209.743×10^2kPa，则此时分解反应 $Ag_2O(s) = 2Ag(s) + 1/2O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为

____________。

2. 反应$\frac{3}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}N_2(g)$══$NH_3(g)$，当$H_2$因反应消耗了0.3mol时，反应进度$\xi$应为____________。

3. 在温度T时、某理想气体反应$A(g)+B(g)$══$C(g)+M(g)$，其标准平衡常数为0.25，以A：B=1：1的混合气体发生反应，则A的理论转化率为____________。

4. 1000K时$CO(g)+1/2O_2(g)$══$CO_2(g)$　$K_{p,1}^{\ominus}=1.659\times10^{10}$



$C(s)+CO_2(g)$══$2CO(g)$　　$K_{p,2}^{\ominus}=1.719$

则反应$C(s)+1/2O_2(g)$══$CO(g)$的$K_{p,3}^{\ominus}$为____________。

5. 将$NH_4Cl(s)$置于抽空容器中，加热到597K，使$NH_4Cl(s)$分解，$NH_4Cl(s)$══$NH_3(g)+HCl(g)$达平衡时物系总压力为101.325kPa，则热力学平衡常数$K_p^{\ominus}$为____________。

6. 在1000K，反应$C(s)+2H_2(g)$══$CH_4(g)$的$\Delta_rG_m^{\ominus}=19.288kJ/mol$，当气相压力为101325Pa，组成为$CH_4$10%，$H_2$80%，$N_2$10%时，上述反应的$\Delta_rG_m$为____________。

7. 在1173K时氧化铜在密闭的抽空容器中分解，其反应为$2CuO(s)=Cu_2O(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$，测得平衡时氧的压力为1.672kPa，则其平衡常数$K_p^{\ominus}$为______。

8. 已知反应$NH_2COONH_4(s)$══$2NH_3(g)+CO_2(g)$在303K时平衡常数$K_p^{\ominus}=6.55\times10^{-4}$，则此时$NH_2COONH_4(s)$的分解压力约为____________。

9. 1373K时反应：



$C(s)+2S(s)$══$CS_2(g)$

(1) $K_{p,a}^{\ominus}=0.258$



$Cu_2S(s)+H_2(g)$══$2Cu(s)+H_2S(g)$

(2) $K_{p,b}^{\ominus}=3.9\times10^{-3}$



$2H_2S(g)$══$2H_2(g)+2S(s)$

(3) $K_{p,c}^{\ominus}=2.29\times10^{-2}$

则 1373K 时反应 $C(s)+2Cu_2S(s)\!=\!=\!=4Cu(s)+CS_2(g)$ 的 $K_p^\ominus$ 为__________。

10. 将 1mol SO_3 (g) 引入一个 1000K 的真空容器中，反应为 $SO_3 \!=\!=\!= SO_2+\frac{1}{2}O_2$，当总压为 202.65kPa 时，$SO_3$ (g) 离解为 SO_2 (g) 及 O_2 (g) 并达到平衡。已知 SO_3 的离解百分数为 25%，则其热力学平衡常数 $K_p^\ominus$ 值应为__________。

11. 有反应：$2CuBr_2(s)\!=\!=\!=2CuBr(s)+Br_2(g)$，已知 487K 时溴化铜的分解压为 34.96mmHg，此温度下反应的平衡常数 $K_p^\ominus=$ __________。

12. 化学反应的等温方程式 $\Delta_r G_m(T)=\Delta_r G_m^\ominus(T)+RT\ln J_p$ 中用来判断反应进行方向的物理量是__________，用来判断反应进行限度的物理量是__________。

13. 473K 时，$Ag_2O(s)$分解反应为：$Ag_2O(s) \longrightarrow 2Ag+\frac{1}{2}O_2$，已知 473K 时固体 Ag_2O 的分解压为 137.8 kPa。今让 1mol Ag_2O (s) 在 473K 分解达平衡，则该过程的 $\Delta G=$__________，$K^\ominus=$ __________。

14. 有理想气体反应：$A(g)+2B(g)\!=\!=\!=C(g)$达到平衡。当温度不变时，增大压力则反应平衡常数 $K^\ominus$__________（填增大、减小或不变），平衡将__________移动（填向左、向右或不）。

15. 若分别以 $K^\ominus$、K_p、K_x 和 K_f 表示平衡常数，对于理想气体反应，与温度、压力都有关的平衡常数是__________，对于真实气体反应，与温度、压力都有关的平衡常数是__________。

16. 反应 $2C$(石墨)$+O_2(g)\!=\!=\!=2CO(g)$在 298K 时的平衡常数为 $K^\ominus$，则 CO (g) 在 298K 的标准生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus=$ __________。

17. 理想气体反应在一定温度下达到平衡。若使体系总体积不变，加入一种新气体组分，各气体分压将__________；各气体化学势将__________；反应平衡将__________。

18. 理想气体反应的标准平衡常数用 __________表示，实际气

体反应的标准平衡常数用____________表示，当____________时二者可近似相等。

19. 从范特霍夫方程可看出，对于放热反应，升高温度，$K^\ominus$____________（填增大或减小），平衡向____________方向移动。（填反应物或产物）

20. 在有纯凝聚相参加的理想气体反应中，$K^\ominus$ 的表示式____________液体（或固体）的分压，$\Delta_r G_m^\ominus$____________液体（或固体）处于标准态时的化学势。（填包含或不包含）

☆填空题答案

1. $-15.96\ kJ \cdot mol^{-1}$　2. 0.2 mol　3. 0.333

4. 2.852×10^{10}　5. 0.253　6. $3.745\ kJ \cdot mol^{-1}$

7. 0.129　8. 16.41 kPa　9. 8.99×10^{-8}

10. 0.158　11. 0.046　12. $\Delta_r G_m(T)$，$\Delta_r G_m^\ominus(T)$

13. 0，1.1704　14. 不变，向右　15. K_x，K_p 和 K_n

16. $\Delta_f G_m^\ominus = -RT\ln\sqrt{K^\ominus}$　17. 不变；不变；不移动

18. $K_p^\ominus$；$K_f^\ominus$；压力很低　19. 减小；反应物　20. 不包含；包含

三、选择题

1. 在 T、P 恒定的条件下，某一化学反应 $aA + bB = lL + mM$ 其 $\Delta_r G_m$ 所代表的意义下列说法中错误的是（　　）。

A. $\Delta_r G_m$ 表示有限系统中反应进行时产物和反应物间的吉布斯函数之差（即表示终态和始态的吉布斯函数差）

B. $\Delta_r G_m$ 表示有限的反应系统处于反应进度 ξ 时反应趋势

C. $\Delta_r G_m$ 表示若维持各物质化学势不变时发生一个摩尔化学反应的吉布斯函数变化

D. $\Delta_r G_m$ 表示 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$，即表示 G-ξ 图上反应进度为 ξ 时曲线的斜率

2. 已知 298K 时理想气体反应 $N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ 的 $K^\ominus$ 为 0.1132。今在同温度且 $N_2O_4(g)$ 及 $NO_2(g)$ 的分压都为 101.325kPa 的条件下，反应将（　　）。

A. 向生成 NO_2 的方向进行　　B. 正好达到平衡

C. 难以判断其进行方向　　　D. 向生成 N_2O_4 的方向进行

3. 反应 $N_2(g)+3H_2(g)$══$2NH_3(g)$ 可视为理想气体间反应，在反应达平衡后，若维持体系温度与压力不变，而于体系中加入惰性气体，则（　　）。

A. K_p 不变，平衡时的 N_2 和 H_2 的量将增强，而 NH_3 的量减少

B. K_p 不变，且 N_2、H_2、NH_3 的量均不变

C. K_p 不变，平衡时的 N_2 和 H_2 的量将减少，而 NH_3 的量增加

D. K_p 增加，平衡时 N_2 和 H_2 的量将减少，NH_3 的量增加

4. 已知 $2NO(g)+O_2(g)$══$2NO_2(g)$ 为放热反应。反应达平衡后，欲使平衡向右移动以获得更多 NO_2，应采取的措施是（　　）。

A. 降温和减压　　　B. 降温和增压

C. 升温和减压　　　D. 升温和增压

5. 在合成氨生产时对原料气循环使用，实际操作时，每隔一段时间要将循环气放空，其主要目的是（　　）。

A. 减少 NH_3 含量，有利于反应向合成 NH_3 的方向移动

B. 降低累积惰性气含量，有利于合成 NH_3

C. 排除过量的 N_2，以提高 $N_2:H_2$ 的比例

D. 减少反应放热的热量积累，以降低温度

6. 在恒定温度及压力下，化学反应达平衡时，下列诸式中何者不一定成立？（　　）。

A. $\Delta_r G_m^\ominus=0$　　　B. $\Delta_r G_m=0$

C. $\sum \nu_i\mu_i=0$　　　D. $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=0$

7. 在温度为 T 的一真空容器中，引入 $(NH_4)_2CO_3$ 固体，将发生下列反应，$(NH_4)2CO_3(s)$══$2NH_3(g)+CO_2(g)+H_2O(g)$，其平衡常数为 $K^\ominus$。设各气体都符合理想气体，分解压力为 p。欲使 $p>p^\ominus$，$K^\ominus$ 必须满足：（　　）。

A. $K^\ominus>\frac{1}{8}$　　　B. $K^\ominus>\frac{1}{64}$

C. $K^\ominus<\frac{1}{64}$　　　D. $K^\ominus<\frac{1}{8}$

8. 对理想气体反应 $C_2H_6(g)$ ══ $C_2H_4(g) + H_2(g)$，在 300K 时其 $K_p^\ominus$ 和 $K_c^\ominus$ 的比值为（　　）。

A. $\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}$　　B. $\frac{RT}{c^\ominus p^\ominus}$

C. $\frac{c^\ominus p^\ominus}{RT}$　　D. $\frac{p^\ominus}{c^\ominus RT}$

9. 某化学反应在 298K 时标准摩尔反应吉布斯函数变化为负值，则该温度时反应的 $K^\ominus$（　　）。

A. $K^\ominus<0$　　B. $K^\ominus=0$　　C. $0<K^\ominus<1$　　D. $K^\ominus>1$

10. 气相反应 $SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3(g)$在某温度 T 下达到平衡。假设气体为理想气体，在保持温度、体积不变的条件下，向平衡体系中通入惰性组分 $N_2(g)$，此时平衡（　　）。

A. 向生成反应物的方向移动　B. 向生成产物的方向移动

C. 不移动　　D. 常数 K_p 不变，但 K_n 改变

11. 某化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298K)<0$，$\Delta_r S_m^\ominus(298K)>0$，$\Delta_r C_{p,m}(298K)=0$，则该反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 是：（　　）。

A. $K^\ominus>1$，且随温度升高而增大

B. $K^\ominus>1$，且随温度升高而减小

C. $K^\ominus<1$，且随温度升高而增大

D. $K^\ominus<1$，且随温度升高而减小

12. 理想气体化学反应平衡时（$\Delta\nu\neq0$），加入惰性气体，平衡不发生移动的条件是（　　）。

A. 恒温恒压　B. 恒温恒容　C. 任意　D. 绝热恒压

13. 在恒定温度、压力下，反应 $aA+bB$ ══ mM 达到化学平衡的条件是（　　）。

A. $\mu_A=\mu_B=\mu_M$　　B. $a\mu_A=b\mu_B=m\mu_M$

C. $\mu_A+\mu_B=\mu_M$　　D. $a\mu_A+b\mu_B=m\mu_M$

14. 平衡常数与温度的关系为$\frac{d\ln K_p}{dT}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$，对于任一反应（　　）。

A. K_p 必随温度升高而加大　　B. K_p 必随温度升高而减小

C. K_p 必不随温度的改变而改变　D. 以上都不对

15. 任何一个化学变化，影响平衡常数数值的因素是(　　)。

A. 反应物的浓度　　B. 催化剂

C. 反应产物浓度　　D. 温度

16. 已知反应 $3H_2(g)+N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$ 的平衡常数为 K_f（以逸度表示的平衡常数），则在同样条件下反应 $NH_3(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)$ 的平衡常数 K'_f 为（　　）。

A. $K_f=K'_f$　　B. $K_f=1/K'_f$

C. $K_f=K'^2_f$　　D. $K_f=(1/K'_f)^2$

17. PCl_5 的分解反应是 $PCl_5 \longrightarrow PCl_3+Cl_2$，在 473K 达到平衡时，$PCl_5$ 有 48.5%分解，在 573K 达到平衡时，有 97%分解，则此反应为（　　）。

A. 放热反应　　B. 吸热反应　　C. 既不放热也不吸热

D. 这两个温度下的平衡常数相等

E. 该反应平衡常数为 2

18. 高压气体间的反应，下列平衡常数中________仅与温度有关。

A. K_p　　B. K_f　　C. K_γ

19. 对于反应：$CO(g)+H_2O(g) \longrightarrow H_2(g)+CO_2(g)$，下列结论________是对的。

A. $K_p=1$　　B. $K_p=K_c$

C. $K_p>K_c$　　D. K_p 的单位是 $N \cdot m^{-2}$

☆选择题答案

1. A	2. D	3. A	4. B
5. B	6. A	7. B	8. A
9. D	10. C	11. B	12. B
13. D	14. D	15. D	16. D
17. B	18. B	19. B	

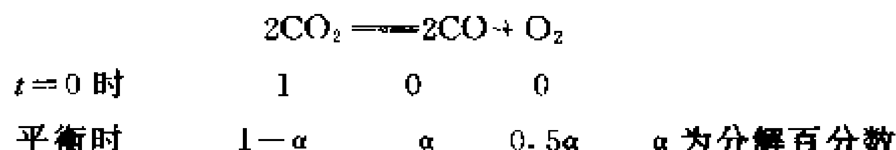
四、综合应用题

1. 在高温下 CO_2 按下式分解：$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$，在压力为 101.325 kPa 下，$CO_2$ 的分解百分数在 1000K 和 1400K 时分别是 2.50×10^{-5} 和 1.27×10^{-2}。若在 1000K 到 1400K 的温度区间中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数，试计算 1000K 时的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$。

解：由已知条件可知：

	$2CO_2 \rightleftharpoons$	$2CO +$	O_2	
$t=0$ 时	1	0	0	
平衡时	$1-\alpha$	α	0.5α	α 为分解百分数

平衡时物质总量为 $(1-\alpha+\alpha+0.5\alpha)$ mol $=(1+0.5\alpha)$ mol



所以 $K^\ominus=\left(\dfrac{p}{p^\ominus\sum n_B}\right)^{\sum\nu_B}\cdot K_n=\dfrac{p}{p^\ominus(1+0.5\alpha)}\cdot\dfrac{\alpha^2\cdot 0.5\alpha}{(1-\alpha)^2}$

将数据代入，可得：

当 $T_1=1000K$ 时，$\alpha_1=2.50\times10^{-5}$，$K_1^\ominus=7.92\times10^{-15}$

当 $T_2=1400K$ 时，$\alpha_2=1.27\times10^{-2}$，$K_2^\ominus=1.06\times10^{-6}$

由 $\ln\dfrac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}=-\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)$ 可得：$\Delta_r H_m^\ominus=544.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

又因为 1000K 时，$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K_1^\ominus=269.95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

可求得 $\Delta_r S_m^\ominus=\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus-\Delta_r G_m^\ominus}{T}=274.55\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

2. 在 101.325 kPa 下，333K 时 N_2O_4 有 50%解离，373K 时有 79%解离，试计算：

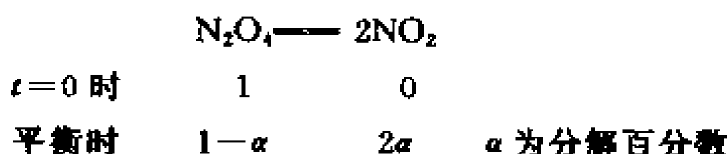
①反应 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ 的平衡常数和解离热；

②373K 时此反应的 K_p、K_c 各为多少？

解：①由已知条件可知：

	$N_2O_4 \rightleftharpoons$	$2NO_2$	
$t=0$ 时	1	0	
平衡时	$1-\alpha$	2α	α 为分解百分数

平衡时物质总量为 $(1-\alpha+2\alpha)$mol $=(1+\alpha)$ mol



$\therefore\quad K^\ominus=\left(\dfrac{p}{p^\ominus\sum n_B}\right)^{\sum\nu_B}\cdot K_n=\dfrac{p}{p^\ominus(1+\alpha)}\cdot\dfrac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)}$

将数据代入，可得：

当 $T_1=333K$ 时，$\alpha_1=50\%$，$K_1^\ominus=1.351$

当 $T_2=373\text{K}$ 时，$\alpha_2=79\%$，$K_2^\ominus=6.729$

由 $\ln\dfrac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}=-\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)$ 可得：$\Delta_r H_m^\ominus=41.451\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

②在 373K 时，由 $K_p=K^\ominus(p^\ominus)^{\sum\nu_B}$，$K_c=K_p\cdot(RT)^{\sum\nu_B}$ 可得：

$K_p=672.91\ \text{kPa}$，$K_c=216.99\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

3. 反应 $CO_2(g)+2NH_3(g)$ ══ $(NH_3)_2CO(s)+H_2O(l)$，已知：

物　质	$CO_2(g)$	$NH_3(g)$	$(NH_3)_2CO(s)$	$H_2O(l)$
$\dfrac{\Delta_f H_m^\ominus\ (298\text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	−393.51	−46.19	−333.17	−285.85
$\dfrac{S_m^\ominus\ (298\text{K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	213.64	192.51	104.60	69.96

①在 298K，标准状态下反应能否自发进行？

②设 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 均与 T 无关，估算反应在标准状态下能自发进行的最高温度。

解：①由表中数据可得：

$$\Delta_r H_m^\ominus=\sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$$

$$=(-333.17-285.85+393.51+2\times46.19)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-133.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus=\sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus$$

$$=(104.60+69.96-213.64-2\times192.51)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=-0.4241\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus$

$$=[-133.13-298\times(-0.4241)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-6.75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}<0$$

所以在 298K、标准状态下，反应可以自发进行。

②当 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus<0$ 时反应便可自发进行。

所以 $T<\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}=\dfrac{-133.13}{-0.4241}=313.91\text{K}$ 时反应便可自发进行，即在标准状态下反应能自发进行的最高温度为 313.91K。

4. 潮湿的 Ag_2CO_3 在 383K 时于空气中干燥，为防止 Ag_2CO_3 分

解，空气中 CO_2 的分压应为多少？所需热力学数据见下表。

物　质	$Ag_2CO_3(s)$	$Ag_2O(s)$	$CO_2(g)$
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	−501.7	−29.80	−393.46
$\frac{S_m^\ominus(298K)}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	167.36	121.75	213.80
$\frac{C_{p,m}}{J\cdot mol\cdot K^{-1}}$	109.6	68.6	40.2

解：当空气中 CO_2 的分压大于 383K 下 $Ag_2CO_3(s)$ 的平衡分解压力时，就可避免 $Ag_2CO_3(s)$ 的分解。因此，本题的关键是计算反应的 K_p。

对于反应 $Ag_2CO_3(s)$═══$Ag_2O(s)+CO_2(g)$，在 298K 时：

$$\Delta_r H_m^\ominus=\sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus=(-393.46-29.80+501.7)kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=78.44kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus=\sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus=(213.80+121.75-167.36)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=168.19J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r C_{p,m}=\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)=(40.2+68.6-109.6)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=-0.800J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

在 383K 时反应热为：

$$\Delta_r H_m^\ominus(383K)=\Delta_r H_m^\ominus(298K)+\int_{298K}^{383K}\Delta_r C_{p,m}dT$$

$$=[78.44+(-0.800)\times(383-298)\times10^{-3}]kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=78.372kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(383K)=\Delta_r S_m^\ominus(298K)+\int_{298K}^{383K}\frac{\Delta_r C_{p,m}}{T}dT$$

$$=[168.19+(-0.800)\times\ln\frac{383}{298}]J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=168.0J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

所以 $\Delta_r G_m^\ominus(383K)=\Delta_r H_m^\ominus(383K)-383\times\Delta_r S_m^\ominus(383K)$

$$=(78.44\times10^3-383.15\times168.0)J\cdot mol^{-1}$$

$$=14.1kJ\cdot mol^{-1}$$

所以 $K^\ominus=\exp\left[\frac{\Delta_r G_m^\ominus(383K)}{RT}\right]=\exp\left(-\frac{14.1\times10^3}{8.314\times383}\right)=0.01194$

所以 CO_2 的分解压力 $p_{CO_2}=K^{\ominus}\cdot p^{\ominus}=0.01194\times100\text{kPa}=1194\text{Pa}$

所以空气中 CO_2 的分压应大于 1194 Pa。

5. $NaHCO_3$（s）分解反应为：$2NaHCO_3(s)$ —— $Na_2CO_3(s)+H_2O(g)+CO_2(g)$，已知：

物　质	$NaHCO_3(s)$	$Na_2CO_3(s)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$
$\frac{\Delta_f H_m^{\ominus}(298K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	-947.4	−1131	−241.8	−393.5
$\frac{S_m^{\ominus}(298K)}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	102.0	136.0	189.0	214.0

而且在 298K 至 373K 之间，$\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$ 均可视为与 T 无关。求

①371.0K 时的 $K^{\ominus}$；

②101.325 kPa，371.0K 时，系统中 H_2O 的摩尔分数 $x=0.65$ 的 H_2O 和 CO_2 混合气体，能否使 $NaHCO_3(s)$ 避免分解？

解：①由表中数据可得：

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B\Delta_f H_{m,B}^{\ominus}=(-393.5-241.8-1131+2\times947.4)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=128.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B S_{m,B}^{\ominus}=(214.0+189.0+136.0-2\times102.0)\times10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=0.335\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298K)=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}=(128.5-371.0\times0.335)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$=4.215\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}$ 可得：

所以 $K^{\ominus}=\exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{4.215\times10^3}{8.314\times371.0}\right)=0.255$

②$J_p=\frac{p_{H_2O}}{p^{\ominus}}\cdot\frac{p_{CO_2}}{p^{\ominus}}=0.65\times0.35\times\left(\frac{101.3}{100}\right)^2=0.234$

由此可知，$J_p<K^{\ominus}$，不能避免 $NaHCO_3$ 的分解。

6. 反应 $C_2H_4(g)+H_2O(g)$ —— $C_2H_5OH(g)$，已知 298.15K 下数据：

物　质	$C_2H_4(g)$	H_2O (g)	$C_2H_5OH(g)$
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	52.26	-241.82	-235.1
$\frac{S_m^\ominus(298K)}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	219.5	188.72	282.6

①求算 298K 时反应的标准平衡常数 $K^\ominus$；

②求 298K，100kPa 下乙烯的平衡转化率（设 C_2H_4 与 H_2O 初始物质的量均为 1mol）；

③设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关，计算 373K 时的 $K^\ominus$。

解：①由表中数据可得：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus = (-235.1+241.82-52.26)kJ\cdot mol^{-1}$$

$$= -45.54kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus = (282.6-188.72-219.5)\times 10^{-3}kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$= -0.126kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

所以 $\Delta_r G_m^\ominus(298K)=\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = (-45.54+298\times 0.126)kJ\cdot mol^{-1}$

$$= -8.105kJ\cdot mol^{-1}$$

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 可得：

所以 $K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-8.105\times 10^3}{8.314\times 298}\right) = 26.35$

②设反应的转化率为 α



反应　　$C_2H_4(g) + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$

$t=0$ 时　　1　　1　　0

平衡时　　$1-\alpha$　　$1-\alpha$　　α

平衡时物质总量为 $(1-\alpha+1-\alpha+\alpha)$ mol $=(2-\alpha)$ mol

所以 $K^\ominus = \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B}\right)^{\sum \nu_B} \cdot K_n = \left[\frac{p}{p^\ominus (2-\alpha)}\right]^{-1} \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = 26.35$

可求得 $\alpha = 0.809$

③由 $\ln\frac{K_{373K}^\ominus}{26.35} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{373}-\frac{1}{298}\right)$ 可得：$K_{373K}^\ominus = 0.6538$

7. 取 0.341 mol $PCl_5(g)$ 与 0.233mol 惰性气体装入一个容积为 $1dm^3$ 的容器中，加热至 523K，测得平衡总压为 2.933×10^3 kPa，求此温度下反应 $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g)+Cl_2(g)$ 的平衡常数 $K_p^\ominus$。假设

各气体均为理想气体。

解：先求出 0.233mol 惰性气体的平衡分压

$$p=\frac{nRT}{V}=\frac{0.233\times8.314\times523}{1\times10^{-3}}\text{Pa}=1.013\times10^{3}\text{kPa}$$

∴反应 $PCl_5(g)$══ $PCl_3(g)+Cl_2(g)$中各气体的平衡总压为：

$$(2.933\times10^{3}-1.013\times10^{3})\ \text{kPa}=1.92\times10^{3}\ \text{kPa}$$

设 PCl_5 的转化物质的量为 x



反应	$PCl_5(g)$	══$PCl_3(g)$	$+Cl_2(g)$
$t=0$ 时	0.341mol	0	0
平衡时	$0.341\text{mol}-x$	x	x

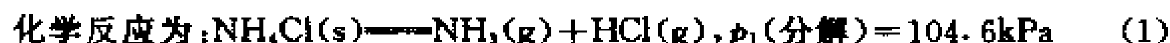
平衡时物质总量为 $0.341\text{mol}-x+2x=0.341\ \text{mol}+x$

由 $PV=nRT$，代入数据可求出 $x=0.1006\ \text{mol}$，由此可知反应的平衡常数

$$K^{\ominus}=\left(\frac{p}{p^{\ominus}\sum n_B}\right)^{\sum\nu_B}\cdot K_n=\frac{1.92\times10^{3}}{100\times(0.341+0.1006)}\cdot\frac{0.1006^{2}}{0.341-0.1006}$$
$$=1.83$$

8. 在一抽空的容器中放有 NH_4Cl，当加热至 613K 时，固态的 NH_4Cl 部分分解，平衡总压为 104.6 kPa。如换以 NH_4I，在同样情况下的平衡总压为 18.8 kPa。如果把 NH_4Cl 和 NH_4I 放在一起，613K 时的平衡总压是多少？假设气体为理想气体。

解：设平衡时 $P_{HCl}=x, P_{HI}=y$



化学反应为：$NH_4Cl(s)$══$NH_3(g)+HCl(g)$，p_1(分解)$=104.6\text{kPa}$　　(1)



$NH_4I(s)$══$NH_3(g)+HI(g)$，p_2(分解)$=18.8\text{kPa}$　　(2)

由此可知，$K_1^{\ominus}=\frac{1}{4}\ (p_1/p^{\ominus})^2$，$K_2^{\ominus}=\frac{1}{4}\ (p_2/p^{\ominus})^2$

当两个反应同时达到平衡时，$p_{NH_3}=p_{HCl}+p_{HI}=x+y$

∴

$$K_1^{\ominus}=\frac{1}{4}(p_1/p^{\ominus})^2=\frac{x+y}{p^{\ominus}}\cdot\frac{x}{p^{\ominus}}\qquad(3)$$

$$K_2^{\ominus}=\frac{1}{4}(p_2/p^{\ominus})^2=\frac{x+y}{p^{\ominus}}\cdot\frac{y}{p^{\ominus}}\qquad(4)$$

(3)+(4)，可得 $(x+y)^2=\frac{1}{4}(p_1^2+p_2^2)$

所以 $p_{总}=2\ (x+y)=\sqrt{p_1^2+p_2^2}=106.3\text{kPa}$

9. 已知下列两反应：


反应 1：$FeO(s)+CO(g) \longrightarrow Fe(s)+CO_2(g)$


反应 2：$Fe_3O_4(s)+CO(g) \longrightarrow 3FeO(s)+CO_2(g)$

的标准平衡常数分别为 $K_1^\ominus$、$K_2^\ominus$，它们与温度的关系如下：

T/K	$K_1^\ominus$	$K_2^\ominus$
873	0.871	1.15
973	0.678	1.77

设两反应的 $\Delta_r C_{p,m}$ 均为零。试求：

①反应 1 和反应 2 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_{m,1}^\ominus$ 及 $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$；

②在什么温度下，$Fe(s)$、$FeO(s)$、$Fe_3O_4(s)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$ 全可共存于平衡系统中；

③上述两反应达平衡后，若温度再上升时，系统中哪些物质可能消失？

解：①按 $\ln K^\ominus = -\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}+C$

将题给的已知数据代入，可得

反应 1：$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = -17692\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$　　$(C_1=-2.5756)$

反应 2：$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = 30455\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$　　$(C_2=-4.3358)$

②若使 $Fe(s)$、$FeO(s)$、$Fe_3O_4(s)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$ 共存于平衡系统中，必须使两反应同时达到平衡，此时：

$$K_1^\ominus = \frac{p_{CO_2}/p^\ominus}{p_{CO}/p^\ominus} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

同理可得 $K_2^\ominus = \dfrac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$　　$\therefore \ln K_2^\ominus = \ln K_1^\ominus$　　(1)

由式 (1) 结果可得：

$$\ln K_1^\ominus = \frac{17692\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT} - 2.5756 \tag{2}$$

$$\ln K_2^\ominus = -\frac{30455\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT} + 4.3358 \tag{3}$$

将式 (2)、式 (3) 代入式 (1) 解得 $T=837.9\text{K}$。在此温度下，各物质共存。

③由 (1) 题计算结果可知，反应 1 是放热的，温度升高，平衡向左移动，Fe (s) 的量将随之减少；反应 2 是吸热的，温度升高，平衡向右移动，$Fe_3O_4(s)$ 的量减少。因此，若两反应达平衡后，温度升高，Fe(s) 与 $Fe_3O_4(s)$ 可能消失。

且同时平衡不复存在。

10. 已知反应 $CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4(s) + 3H_2O(g)$ 在 298K 和 323K 时反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 分别为 10^{-6} 和 10^{-4}，设此反应 $\Delta_r C_{p,m} = 0$.

①试计算此反应在 323K 时 $\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$；

②在 298K 时，$5dm^3$ 的容器中有 0.01mol $CuSO_4(s)$，现须通入多少 $H_2O(g)$ 使之完全转化为三水化合物？

解：①由 $\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$ 可得：$\Delta_r H_m^\ominus = 147.8kJ \cdot mol^{-1}$，$T=$ 323K 时，

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_2^\ominus = (-8.314 \times 323 \times \ln 10^{-4})\ J \cdot mol^{-1} = 24.73kJ \cdot mol^{-1}$

可求得 $\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = 381.0J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

②对于 298K 下反应：$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4(s) + 3H_2O(g)$，其平衡常数

$$K^\ominus = (p_{H_2O}/p^\ominus)^3 = 10^{-6},\ \therefore p_{H_2O} = 10^{-2}p^\ominus$$

所以 $n_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}V}{RT} = \frac{10^{-2} \times 10^5 \times 5 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} = 2.02 \times 10^{-3}mol$

使 0.01mol $CuSO_4$ 完全转变为三水化物需消耗 0.03mol 水蒸气，故引入的水蒸气至少应为 0.03 + 0.002 = 0.032mol。

11. 用甲醇和空气通过 Ag 催化剂制甲醛，反应在 773K，101.325 kPa（总压）的条件下进行，气相中 O_2 的体积分数约为 20%。反应中发现 Ag 渐渐失去光泽，试判断此现象是否是生成 Ag_2O 所致。下表为 298K 时各物质热力学常数：

物　质	Ag(s)	O_2(g)	Ag_2O(s)
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	0	0	−30.6
$\frac{S_m^\ominus(298K)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	42.6	205.1	121.0
$\frac{C_{p,m}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	26.8	31.4	65.6

其中各物质的$C_{p,m}$不随温度的改变而改变。

解：对于反应 $2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=Ag_2O(s)$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^{\ominus}=-30.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B S_{m,B}^{\ominus}=\left(121-2\times42.6-\frac{1}{2}\times205.1\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=-66.75\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r C_{p,m}=\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)=\left(65.6-2\times26.8-\frac{1}{2}\times31.4\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=-3.7\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(773\text{K})=\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})+\int_{298\text{K}}^{773\text{K}}\Delta_r C_{p,m}\text{d}T$$

$$=[-30.6-3.7\times(773-298)\times10^{-3}]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-32.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(773\text{K})=\Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K})+\int_{298\text{K}}^{773\text{K}}\frac{\Delta_r C_{p,m}}{T}\text{d}T$$

$$=\left(-66.75-3.7\times\ln\frac{773}{298}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=-70.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以 $\Delta_r G_m^{\ominus}(773\text{K})=\Delta_r H_m^{\ominus}(773\text{K})-773\times\Delta_r S_m^{\ominus}(773\text{K})$

$$=(-32.36+773\times70.3\times10^{-3})\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=21.98\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m(773\text{K})=\Delta_r G_m^{\ominus}(773\text{K})+RT\ln\frac{1}{(0.2p^{\ominus}/p^{\ominus})^{1/2}}$$

$$=21.98+\left[8.314\times773\times\ln\frac{1}{(0.2)^{1/2}}\right]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=27.15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}>0$$

∴不是因为生成 Ag_2O 所致。

12. 实验测得反应：$CO_2(g)+C_{石墨}\xrightarrow{(1)}2CO(g)$的平衡数据如下：

T/K	总压/kPa	平衡混合物中 CO_2 的摩尔分数
1073	260.41	0.2645
1173	233.05	0.0692

已知反应：$2CO_2(g)\xrightarrow{(2)}2CO(g)+O_2(g)$在 1173K 时的标准平衡常数

$K^{\ominus}=1.25\times10^{-16}$，在 1173K 时，石墨的摩尔标准燃烧热为 $-392.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

计算反应：$2CO_2(g)\xrightarrow{(2)}2CO(g)+O_2(g)$在 1173K 时的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$。

设：气体可视为理想气体，上述反应的 $\Delta_r C_{p,m}=0$。

解：首先求出反应 1 的标准摩尔反应焓：

$$T_1=1073\mathrm{K},\ K_1^{\ominus}=\frac{(p_{CO}/p^{\ominus})^2}{(p_{CO_2}/p^{\ominus})}=\frac{(2.6041\times0.7355)^2}{2.6041\times0.2645}=5.325$$

同理可求得当 $T_2=1173\mathrm{K}$ 时，$K_2^{\ominus}=29.19$

由 $\ln\dfrac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}}=-\dfrac{\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)$ 可得：$\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}=177.98\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

反应 2 可看成是反应 1 与反应 3：$CO_2(g)\xrightarrow{(3)}C_{石墨}+O_2(g)$加和而成

$$\therefore\quad \Delta_r H_{m,2}^{\ominus}=\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}+\Delta_r H_{m,3}^{\ominus}=(177.98+392.2)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$=570.18\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

已知反应 2 的 $K_2^{\ominus}=1.25\times10^{-6}$ (1173K)

$$\therefore\quad \Delta_r G_{m,2}^{\ominus}=-RT\ln K_2^{\ominus}=357.14\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

可求得 $\qquad \Delta_r S_m^{\ominus}=\dfrac{\Delta_r H_m^{\ominus}-\Delta_r G_m^{\ominus}}{T}=181.64\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

13. 某催化剂能使反应 $CO(g)+2H_2(g)=\!=\!=CH_3OH(g)$在 773K 时很快达到平衡。若加入 1molCO 和 2molH_2，只要得到 0.1mol 的 CH_3OH，此反应就有实用价值。试计算：若在 773K 时欲得到 0.1mol 的 CH_3OH，该反应所需要的压力。设气体视为理想气体。且此反应的 $\Delta_r C_p\approx0$。已知各物质的热力学函数值如下：

物　质	H_2 (g)	CO (g)	CH_3OH (g)
$\dfrac{\Delta_f H_m^{\ominus}\ (298\mathrm{K})}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	0	−110.5	−201.2
$\dfrac{S_m^{\ominus}\ (298\mathrm{K})}{\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$	130.6	197.6	239.7

解：对于反应 $CO(g)+2H_2(g)=\!=\!=CH_3OH(g)$

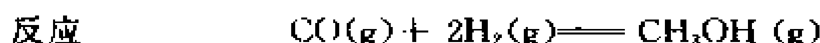
$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\sum_B\nu_B\Delta_f H_{m,B}^{\ominus}=(-201.2+110.5)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=-90.7\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus = (239.7 - 197.6 - 2\times 130.6)\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= -219.\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{90.7\times 10^3 - 773\times 219.1}{8.314\times 773} = -12.25$$

求得 $K_p^\ominus = 4.8\times 10^{-6}$

反应 

$$CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$$

	$CO(g)$	$2H_2(g)$	$CH_3OH(g)$
$t=0$ 时	1	2	0
$t=\infty$ 时	1－0.1	2（1－0.1）	0.1

平衡时物质总量为 $[1-0.1+2(1-0.1)+0.1]\,\mathrm{mol} = 2.8\,\mathrm{mol}$

$$\therefore K^\ominus = \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B}\right)^{\sum \nu_B} \cdot K_n = \left[\frac{p}{p^\ominus \times 2.8}\right]^{-2} \cdot \frac{0.1}{0.9\times 1.8} = 4.8\times 10^{-6}$$

求得 $p = 236\,p^\ominus = 2.36\times 10^7\,\mathrm{Pa}$。

14．为除去 $N_2(g)$ 中的杂质 $O_2(g)$，将 $N_2(g)$ 在 101.325 kPa 下通过 873K 的铜粉，进行脱 $O_2(g)$，使发生下述反应：$2Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = Cu_2O(s)$

若已知下列物质的热力学数据：

物　质	$Cu(s)$	$O_2(g)$	$Cu_2O(s)$
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	0	0	－166.52
$\frac{S_m^\ominus(298K)}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	33.47	205.01	93.72

试求：①298K 时，此反应的平衡常数 $K_{p,298K}^\ominus$。

②若反应的热容差 $\Delta_r C_{p,m} = 2.092\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，求 873K 时反应的平衡常数 $K_{p,873K}^\ominus$。

③若气流缓慢通过，使反应达到平衡，求经过纯化后在 $N_2(g)$ 中残余 $O_2(g)$ 的体积百分数。

设：气体可视为理想气体，反应的 $\Delta_r C_{p,m}$ 不随温度变化。

解：①在 298K 时，通过计算可得：

$$\Delta_r H_m^\ominus(298K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus = -166.52\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus = -75.73\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

可求得 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -143.952\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 可得，$K_{p,298\text{K}}^\ominus = \exp\left(-\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT_1}\right) = 1.7115 \times 10^{25}$

②当温度 T 为 873K 时：

$$\Delta_r H_m^\ominus(873\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{373\text{K}} \Delta_r C_{p,m} \text{d}T$$

$$= -165.30\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(873\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{773\text{K}} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} \text{d}T$$

$$= 73.47\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

可求得 $\Delta_r G_m^\ominus$ （873K） $= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = = -101.169\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\therefore \qquad K_{p,873\text{K}}^\ominus = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus\ (873\text{K})}{RT_2}\right] = 1.13 \times 10^6$$

③平衡常数 $K_p^\ominus = \dfrac{1}{(p_{O_2}/p^\ominus)^{1/2}}$，　　$\therefore p_{O_2} = \left(\dfrac{1}{K_p^\ominus}\right)^2$

代入 873K 时的平衡常数，解出 $p_{O_2} = 7.918 \times 10^{-11}\text{kPa}$

$\therefore O_2$ 在 N_2 中的残留体积百分数 $y_{O_2} = \dfrac{p_{O_2}}{p_总} = \dfrac{7.918 \times 10^{-11}\text{kPa}}{101.325\text{kPa}} = 7.815 \times 10^{-13}$

15. 某混合气体含有 A_2、B_2 和 AB，其物质的量之比为4：4：1，在催化剂作用下有下列反应：



$$A_2(g) + B_2(g) = 2AB(g)$$

假设反应系统中各组分可看做是理想气体，且已知该反应 1000K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$

①将大量上述混合气体在 1000K、101.325kPa 下通过催化剂床层，其中有 1mol A_2 和 1mol B_2 发生反应生成了 2mol AB，求过程的 ΔG。

②在一容器中装入 9mol 上述混合气体并投入催化剂，然后令其在 1000K、101.325 kPa 下充分反应直至达到平衡，求此过程的 ΔG。

解：首先对两个小题进行分析。题目中给出的两种过程，性质是不同的。第一个过程，是在大量混合气体中只发生一个单位反应，因此可以认为通过催化

剂床层前后混合气体的组成是不变的，这种情况与等温方程计算 $\Delta_r G_m$ 的条件是一致的，因而是可以直接用等温方程求算该过程的 ΔG。第二个过程，是在仅有 9mol 混合气体的系统中发生的，由于在此过程中系统的组成发生变化，因而各组分的化学势必然随着反应的进行而不断改变，这样的过程不能应用等温方程，而只能根据反应前后各组分状态的改变来求 ΔG。

①对于第一个过程，$\Delta G = \Delta_r G_m$

根据等温方程：$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p$，可得：

$$\Delta G = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p = RT\ln \frac{(p_{AB}/p^\ominus)^2}{(p_{A_2}/p^\ominus)\cdot(p_{B_2}/p^\ominus)}$$

$$= 8.314\times 1000\ln \frac{(1/9)^2}{(4/9)^2}\text{J} = -2.305\times 10^4\text{J}$$

②首先求出反应前及达到平衡时各组分的化学势，然后利用偏摩尔量集合公式分别求出反应前与平衡时系统总的吉布斯自由能，二者之差即为过程的 ΔG。

	$A_2(g)$ +	$B_2(g)$ ══	$2AB(g)$	
反应前 n_i/mol	4	4	1	$\sum n_i = 9\text{mol}$
y_i	4/9	4/9	1/9	
p_i	$4p/9$	$4p/9$	$p/9$	$p = 101.325\text{kPa}$
平衡时 n_i/mol	$4-x$	$4-x$	$1+2x$	$\sum n_i = 9\text{mol}$
p_i	$\frac{4-x}{9}p$	$\frac{4-x}{9}p$	$\frac{1+2x}{9}p$	$p = 101.325\text{kPa}$

由反应计量方程式可知：$K_p^\ominus = \dfrac{(p_{AB}/p^\ominus)^2}{(p_{A_2}/p^\ominus)\cdot(p_{B_2}/p^\ominus)} = \dfrac{\left(\frac{1+2x}{9}\right)^2}{\left(\frac{4-x}{9}\right)^2}$ (1)

又 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$，$\Delta_r G_m^\ominus = 0$，$\therefore K_p^\ominus = 1$，将此值代入式 (1)，可得：$x = 1$。因此平衡时：

	$A_2(g)$	$B_2(g)$	$AB(g)$
n_i/mol	3	3	3
p_i	$\frac{p}{3}$	$\frac{p}{3}$	$\frac{p}{3}$

$p = 101.325\text{kPa}$

根据：$G = \sum n_i\mu_i$，$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT\ln \dfrac{p_i}{p^\ominus}$ 可得：

$G_{反应前} = 4\mu_{A_2} + 4\mu_{B_2} + \mu_{AB}$

$$=4\left[\mu_{A_2}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{4}{9}\right]+4\left[\mu_{B_2}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{4}{9}\right]+\left[\mu_{AB}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{1}{9}\right]$$

$$G_{平衡时}=3\mu_{A_2}+3\mu_{B_2}+3\mu_{AB}$$

$$=3\left[\mu_{A_2}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{1}{3}\right]+3\left[\mu_{B_2}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{1}{3}\right]+3\left[\mu_{AB}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{1}{3}\right]$$

由此可求得：

$$\Delta G=G_{平衡时}-G_{反应前}$$

$$=2\mu_{AB}^{\ominus}(T)-\mu_{A_2}^{\ominus}(T)-\mu_{B_2}^{\ominus}(T)+9RT\ln\frac{1}{3}-8RT\ln\frac{4}{9}-RT\ln\frac{1}{9}$$

$$=\Delta_r G_m^{\ominus}+\left(9RT\ln\frac{1}{3}-8RT\ln\frac{4}{9}-RT\ln\frac{1}{9}\right)\text{J}$$

$\because\quad \Delta_r G_m^{\ominus}=0$

$\therefore\quad \Delta G=\left(9RT\ln\frac{1}{3}-8RT\ln\frac{4}{9}-RT\ln\frac{1}{9}\right)\text{J}=-1.00\times10^4\text{J}$

16. 使 1mol $SO_2(g)$ 与 0.5mol $O_2(g)$ 的混合气体，在 100 kPa、1000K 条件下发生反应：$SO_2(g)+1/2O_2(g)$ ══ $SO_3(g)$，达平衡时，$SO_2(g)$ 的转化率为 46%，已知 1000K 时反应的 $\Delta_r H_r^{\ominus}=-189\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，问：

①反应从开始直至到达平衡时，系统的内能变化为多少？

②反应从开始直至到达平衡时，系统的吉布斯自由能变化为多少？

③在 1000K 下，某系统中 $p_{O_2(g)}=11.146\text{kPa}$，$p_{SO_2(g)}=22.292\text{kPa}$，$p_{SO_3(g)}=45.596\text{kPa}$，此时 $SO_3(g)$ 是否有分解的可能？（假定系统内各组分均为理想气体）

解：①对于理想气体的化学反应：

$$\Delta_r U_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-\Delta nRT$$

$$=-189\times10^3-(1-1-0.5)\times8.314\times1000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-1.8484\times10^5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

当转化率 $\alpha=0.46$ 时，

$$\Delta U'=0.46\Delta_r U_m^{\ominus}=-0.46\times1.8484\times10^5\text{J}$$

$$=-8.503\times10^4\text{J}$$

②反应前与达平衡时各组分的物质的量与分压如下：

$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=SO_3(g)$$

反应前 $n_i^{\ominus}$/mol	1	0.5	0	$\sum n_i=1.5\text{mol}$
$p_i^{\ominus}$	$\frac{2}{3}p$	$\frac{1}{3}p$	0	$p=100\text{kPa}$
平衡时 n_i/mol	$1-0.46$	$0.5-\frac{0.46}{2}p$	0.46	$\sum n_i=1.27\text{mol}$
p_i	$\frac{1-0.46}{1.27}p$	$\frac{0.5-\frac{1}{2}\times 0.46}{1.27}p$	$\frac{0.46}{1.27}p$	$p=100\text{kPa}$

反应自开始至到达平衡时，系统总的吉布斯函数变化值可由反应前反应物的吉布斯函数变化求解。即：

$$\Delta G=\Delta G_{SO_2(g)}+\Delta G_{O_2(g)}$$

$$=n_{SO_2(g)}^{\ominus}RT\ln\frac{p_{SO_2(g)}}{p_{SO_2(g)}^{\ominus}}+n_{O_2(g)}^{\ominus}RT\ln\frac{p_{O_2(g)}}{p_{O_2(g)}^{\ominus}}$$

$$=8.314\times1000\ln\frac{\frac{1-0.46}{1.27}}{\frac{2}{3}}+0.5\times8.314\times1000\ln\frac{\frac{0.5-0.46/2}{1.27}}{\frac{1}{3}}$$

$$=-5.61\times10^{3}\text{J}$$

③判断方向可通过 $K_p^{\ominus}$ 与 J_p 的比较

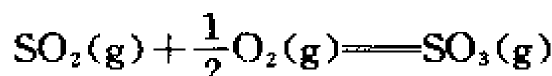
$$K_p^{\ominus}=\frac{\frac{p_{SO_3(g)}}{p^{\ominus}}}{\frac{p_{SO_2(g)}}{p^{\ominus}}\cdot\left(\frac{p_{O_2(g)}}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}}=\frac{\frac{0.46}{1.27}}{\frac{0.54}{1.27}\cdot\left(\frac{0.27}{1.27}\right)^{\frac{1}{2}}}=1.85$$

$$J_p=\frac{\frac{45.596}{p^{\ominus}}}{\frac{22.292}{p^{\ominus}}\cdot\left(\frac{11.146}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}}=6.167$$

因为 $J_p>K_p^{\ominus}$，

所以 $SO_3(g)$ 有分解的可能。

17. 加热 1mol $SO_2(g)$和 0.5mol $O_2(g)$的混合物至 1000K，使用适当的催化剂使其发生如下反应：



$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=SO_3(g)$$

在总压 $p=100\text{kPa}$ 下反应达平衡时，有 46%的 $SO_2(g)$ 转化为

$SO_3(g)$。假设反广 [illegible]

$$\therefore \quad K_p^{\ominus}=\frac{\dfrac{p_{SO_3(g)}}{p^{\ominus}}}{\dfrac{p_{SO_2(g)}}{p^{\ominus}}\cdot\left(\dfrac{p_{O_2(g)}}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}}=\frac{\alpha}{(1-\alpha)\cdot\left(\dfrac{1-\alpha}{3-\alpha}\right)\cdot\left(\dfrac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{1}$$

但此时式中的 α 与 p 均为未知数，故应再建立一个含 α 与 p 的方程。

因为是理想气体，所以 $\sum n_i=pV/RT$，其中 $\sum n_i=1.5-0.5\alpha$，$T=1000\text{K}$，V 为原平衡体积 V_0 的 2 倍，即 $V=2V_0$

由第①题可知，原平衡体积

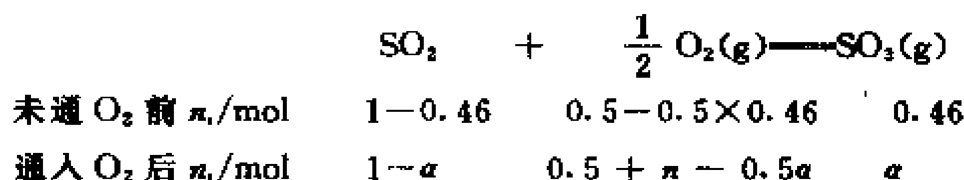
$$V_0=\frac{\sum n_i RT}{p}=\frac{1.27\times 8.314\times 1000}{1\times 10^5}=0.105\text{m}^3$$

所以 $V=2V_0=0.210\text{m}^3$，于是 $1.5-0.5\alpha=\dfrac{p\times 0.210}{8.314\times 1000}$ (2)

由式 (1)、式 (2)，用试差法解得 $\alpha=0.39$，$p=52.081$ kPa。

由此题结果可看出，体积膨胀为原平衡体积的二倍，达到新的平衡后，压力却不是原平衡总压的一半，因为体积膨胀后平衡要发生移动，从而导致系统中总的物质的量发生了变化。

④设向平衡体系中通入的 $O_2(g)$ 为 n mol



	SO_2 +	$\frac{1}{2}O_2(g)$ ═	$SO_3(g)$
未通 O_2 前 n_i/mol	$1-0.46$	$0.5-0.5\times 0.46$	0.46
通入 O_2 后 n_i/mol	$1-\alpha$	$0.5+n-0.5\alpha$	α

$$\sum n_i=(1.5-0.5\alpha+n)\text{mol}$$

$$K_p^{\ominus}=\frac{\dfrac{\alpha}{\sum n_i}\cdot\dfrac{p}{p^{\ominus}}}{\left(\dfrac{1-\alpha}{\sum n_i}\cdot\dfrac{p}{p^{\ominus}}\right)\cdot\left(\dfrac{0.5+n-0.5\alpha}{\sum n_i}\cdot\dfrac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{3}$$

式中 α 与 n 均为未知数。

在 T、V 不变的情况下，体系总压增加一倍表明其总的物质的量也增加了一倍，所以通入 $O_2(g)$ 后

$$\sum n_i=1.5-0.5\alpha+n=1.27\times 2\text{mol}=2.54\text{mol} \tag{4}$$

将式③、式④联立，解得 $\alpha=0.68$

故通入 $O_2(g)$ 量 $n=1.38$ mol。

⑤设向平衡体系中通入的 N_2 (g) 为 n，$SO_2(g)$ 转化率为 α，达平衡时

$$K_p^{\ominus} = K_n \cdot [p/(p^{\ominus}\sum n_B)]^{\sum \nu_B}$$

因为反应系统中各组分均为理想气体，满足　$pV = \sum n_B RT$

∴　$$p/\sum n_B = RT/V = C'$$

也就是说，无论向系统中加人多少惰性气体，K_n的值不变，反应不移动。由此可知此题转化率同第①题的结果，即 $\alpha = 0.46$。

18. 合成氨反应 $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g)$，在 723K，100kPa 下进行，平衡时测得反应的平衡常数 $K_p = 6.7\times10^{-8}Pa^{-1}$。已知纯 $H_2(g)$，纯 $N_2(g)$ 及纯 $NH_3(g)$ 各自在 723K、3×10^4 kPa 时的逸度分别为 3.27×10^4、3.42×10^4 及 2.73×10^4kPa。假定该反应的混合气体在室温以上且压力不超过 200kPa 时可近似视作理想气体；压力在 3×10^4 kPa 以下时，各组分在混合气中的逸度可近似用 Lewis-Randall 规则。

①该反应在 723K 时的平衡常数 K_f 为多少?

②纯 $H_2(g)$，纯 $N_2(g)$及纯 $NH_3(g)$各自在 723K、3×10^4 kPa 时的逸度系数分别为多少?

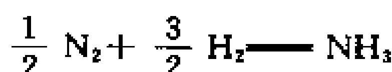
③$NH_3(g)$ 在 723K，总压保持 3×10^4 kPa 条件下，最大限度能有百分之多少分解为 N_2 和 H_2?

解：由平衡常数的定义可知：

①　$$K_f = 0.0067$$

②　$$\varphi_{H_2} = \frac{327}{300} = 1.09，\varphi_{N_2} = \frac{342}{300} = 1.14，\varphi_{NH_3} = \frac{273}{300} = 0.91$$

③设氨离解率为 α，通过计算可知 $n_总 = 1 + \alpha$



	$\frac{1}{2}N_2$	$\frac{3}{2}H_2$	NH_3
开始	0	0	1
平衡	$1/2\alpha$	$(3/2)\alpha$	$1-\alpha$

∴　$$K_p = \frac{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)p}{\left[\frac{\alpha}{2(1+\alpha)}p\right]^{1/2} \cdot \left[\frac{3\alpha}{2(1+\alpha)}p\right]^{3/2}} = \frac{4(1-\alpha^2)}{3^{3/2}\cdot\alpha^2 p}$$

∴　$$\alpha = \frac{2}{(3\sqrt{3}K_p\cdot p + 1)^{1/2}}$$

$$K_\varphi=\frac{\varphi_{NH_3}}{\varphi_{N_2}^{1/2}\cdot\varphi_{H_2}^{3/2}}=\frac{0.91}{(1.09)^{3/2}\cdot(1.14)^{1/2}}=0.7489\approx0.75$$

而 $K_p=K_f/K_\varphi$，代入上式得：

$$\alpha=2\Big/\left(3\sqrt{3}\times3\times10^7\times\frac{6.7\times10^{-8}}{0.75}+1\right)^{1/2}=0.472=47.2\%$$

最大限度能有 47.2%的 $NH_3(g)$ 分解。

第六章 相 平 衡

基 本 要 求

- 理解相律的推导、相律的意义，掌握其应用。
- 掌握单组分系统及二组分系统典型相图的特点和应用;掌握应用杠杆规则进行分析与计算；理解精馏原理和结果；了解如何用热分析法和溶解度法绘制相图。
- 掌握用正三角形表示三组分系统组成的方法；了解三组分液-液平衡系统相图的特点。

学 习 要 点

一、相律

在平衡系统中，组分数 C、相数 P、自由度数 F 以及影响系统平衡的外界因素（温度、压力、重力场、磁场等）数目 n 之间关系的规律称为相律。相律的通式为：

$$F=C-P+n$$

当外界因素只有温度和压力时，相律的形式为：

$$F=C-P+2$$

1. 相和相数 P

系统内部物理性质和化学性质完全均匀的部分称为一个相；系统内所具有的相的总数即为相数。通常条件下，无论多少种气体皆能均匀混合，故气体总是一相；液体根据互溶情况可以是单相，也可以是多相；固体（除固溶体外）一般是有一种物质，则有一个相。

2. 组分数 C

足以确定平衡系统中所有各相的组成所需要的最少的独立物种数目。组分数和系统中的物种数（S）是不同的，它们之间的关系为：

$$C=S-R-R' \tag{6-1}$$

式中　S 为系统中的物种数，表示系统中共含多少种化学物质；R 为系统中各物质之间存在的独立的化学平衡关系式的数目；R' 为系统中，同一相中各物质之间存在的独立的浓度限制条件数目。

从不同的角度考虑系统中的物质，物种数是不同的，但系统中的组分数保持不变。

3. 自由度和自由度数 F

在不引起旧相消失和新相生成的前提下，平衡系统中可以在一定范围内自由变动的强度性质称为自由度。这些强度性质中独立变量的数目称为自由度的数目用 F 表示。自由度数与组分数和相数的关系如相律所示。

二、单组分系统相图

对于单组分系统，一般用温度-压力平面相图来描述相平衡状态。由于 $C=1$，根据相律 $F=C-P+2=3-P$ 则：

当 $P=1$ 时，$F=2$。系统有两个独立变量（T 和 p）。在 p-T 图上变化区间是一个面。

当 $P=2$ 时，$F=1$。系统有一个独立变量（T 或 p）。在 p-T 图上是一条线。这条压力随温度的变化平衡线，符合克拉贝龙方程：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{相变}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{相变}V_{\mathrm{m}}}$$

当 $P=3$ 时，$F=0$。系统内没有独立变量，温度和压力都不能自由变化。因此系统在 p-T 图上是一个点。由于这点处于固-液-气三相平衡共存状态，故称为三相点。

两个典型的相图如图 6-1、图 6-2 所示。

在水的相图中，O 点为水的三相点，$F=0$。这时温度和压力都有确定值，$p=610\mathrm{Pa}$，$T=273.16\mathrm{K}$。AO 为固-液两相平衡线，BO 为固-气两相平衡线，CO 为液-汽两相平衡线。在这些线上，$P=2$，

$F=1$，即温度和压力中只能有一个可以独立变动。在冰、水、汽三个区域中，每个区域的 $P=1$，$F=2$，即温度和压力都可以在一定范围内独立变化而不会引起相数的变化。

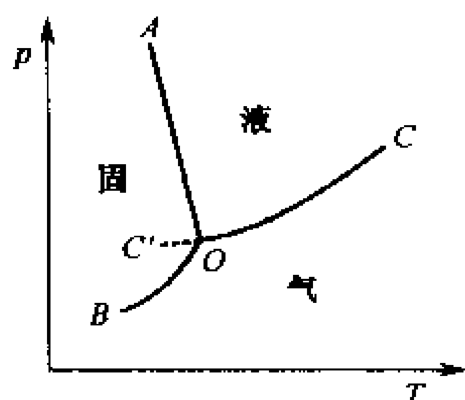


图 6-1　水的相图

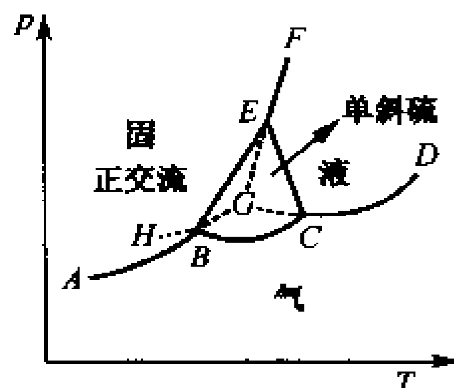


图 6-2　硫的相图

三、二组分系统相图

1. 二组分系统相律分析

对于二组分系统，由于独立组分数 $C=2$，所以相律

$$F=C-P+2=2-P+2=4-P$$

当 $P=1$ 时，$F=3$。系统有三个独立变量（T、p、x_B）。

当 $P=2$ 时，$F=2$。系统有两个独立变量（T 和 P）或（T 和 x_B）或（p 和 x_B）。

当 $P=3$ 时，$F=1$。系统内只有一个独立变量（T 或 p 或 x_B）。

当 $P=4$ 时，$F=0$。系统内没有独立变量，温度、压力和组成均为确定值，自由度最小为零，相数最大为 4。

2. 二组分系统液相完全互溶系统汽-液平衡压力-组成图（图 6-3）

①图 6-3a 为理想液态混合物平衡系统相图。

②图 6-3b 为一般正偏差平衡系统相图。

③图 6-3c 为一般负偏差平衡系统相图。

④图 6-3d 为具有最大正偏差平衡系统相图。

⑤图 6-3e 为具有最大负偏差平衡系统相图。

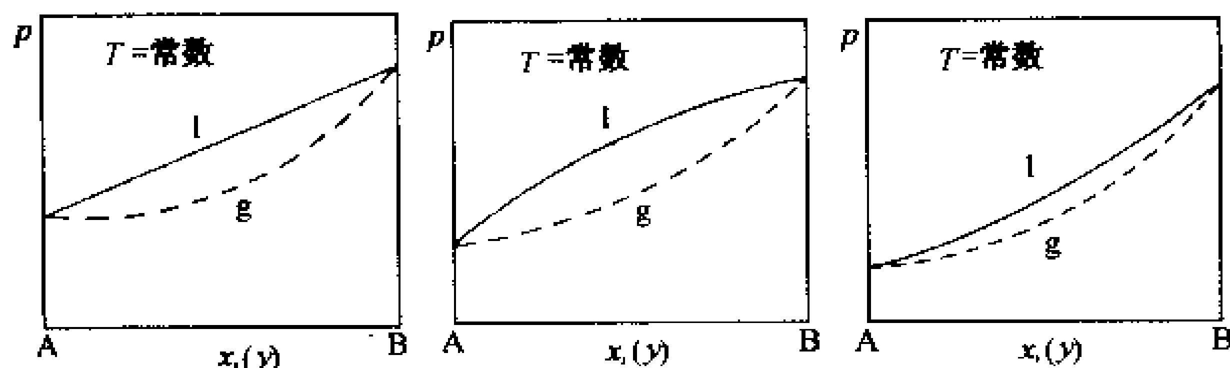


图 6-3a 理想液态混合物 图 6-3b 一般正偏差 图 6-3c 一般负偏差

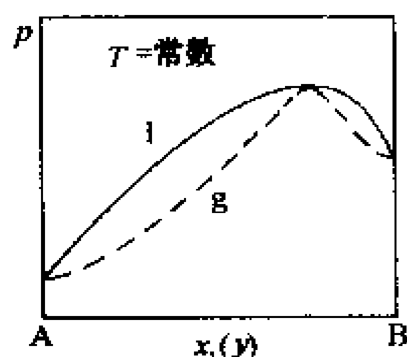


图 6-3d 最大正偏差

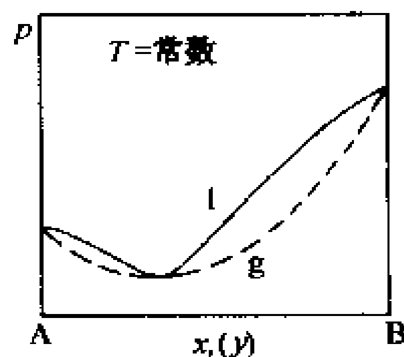


图 6-3e 最大负偏差

3. 二组分系统液相完全互溶系统汽-液平衡温度-组成图

①图 6-4a 为理想液态混合物平衡系统相图。

②图 6-4b 为一般正偏差系统平衡系统相图。

③图 6-4c 为一般负偏差系统平衡系统相图。

④图 6-4d 为最大正偏差平衡系统相图。

⑤图 6-4e 为最大负偏差平衡系统相图。

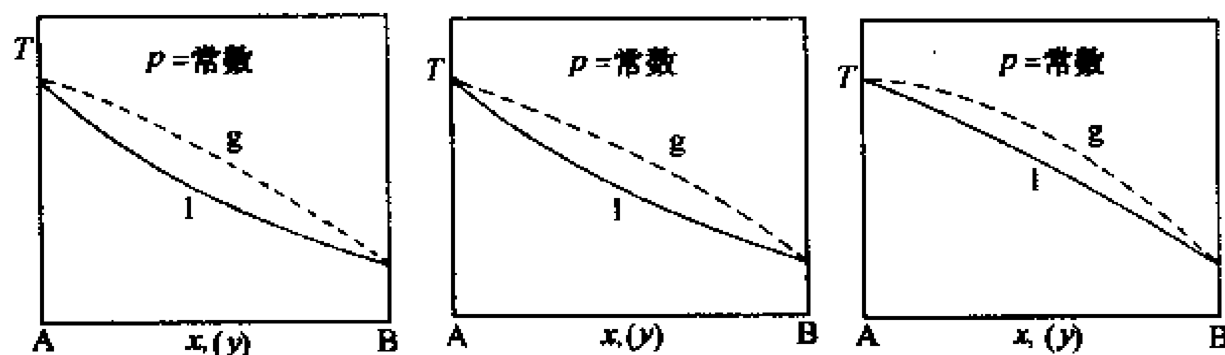


图 6-4a 理想液态混合物 图 6-4b 一般正偏差 图 6-4c 一般负偏差

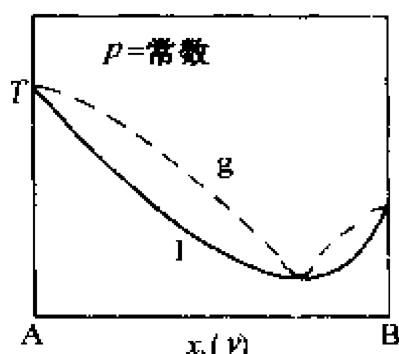


图 6-4d　有最低恒沸点

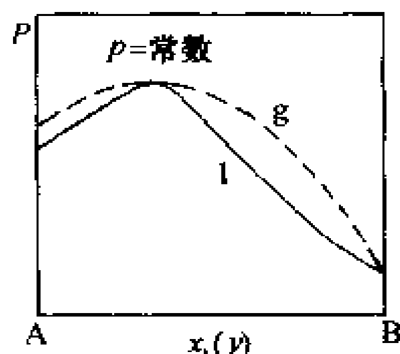


图 6-4e　有最高恒沸点

4. 杠杆规则

对于一定温度、压力下的两相平衡系统，当组成以摩尔分数表示时，两相物质的量反比于系统点到两个相点的线段的长度。

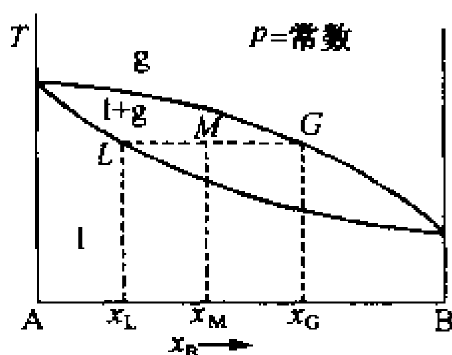


图 6-5　杠杆原理

以图 6-5 为例，M 为物系点，L 为液相点，G 为气相点。n_M、n_L、n_G 分别为物系点、液相点、气相点的物质的量（n_M 为 A 和 B 物质的量之和）。则杠杆规则公式可表达为：

$$n_L(x_M-x_L)=n_G(x_G-x_M)$$

5. 精馏原理

液态混合物同时经过多次部分气化和部分冷凝而使之分离的操作称为精馏。

6. 二组分液态部分互溶系统

①二组分液态部分互溶系统液-液平衡温度-组成相图（见图 6-6）（不出现气相）

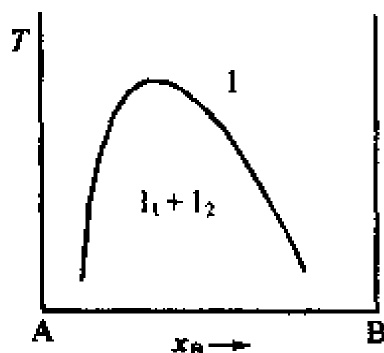


图 6-6a　有最高会溶点

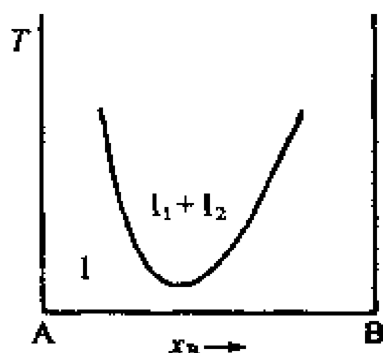


图 6-6b　有最低会溶点

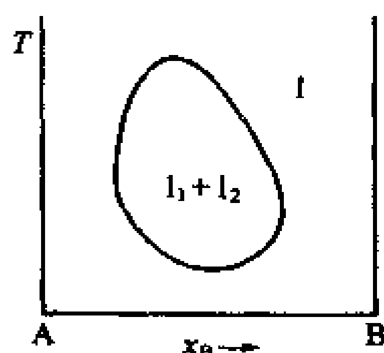


图 6-6c　有最高、最低会溶点

②二组分液态部分互溶系统汽-液平衡温度-组成相图，见图 6-7（出现气相）

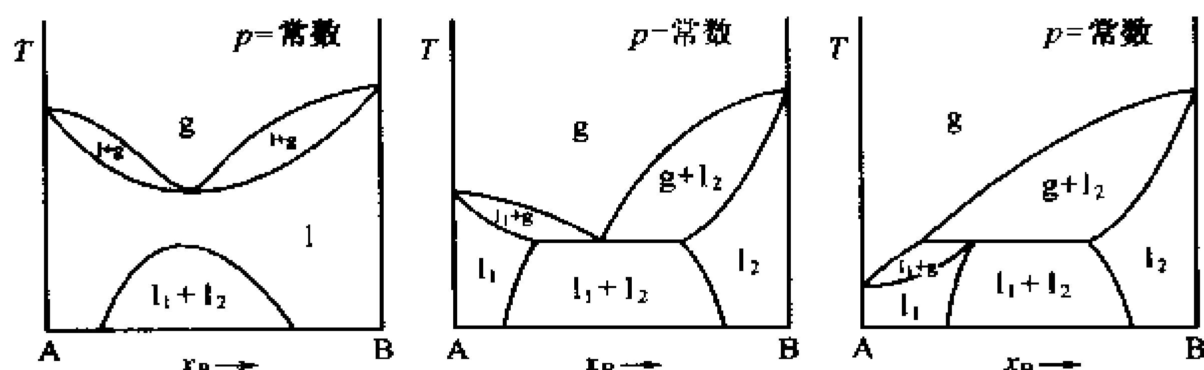


图 6-7a　泡点高于会溶点　　图 6-7b　有一低共沸点　　图 6-7c　有一转溶温度

7. 二组分液态完全不互溶系统的汽-液平衡（T-x）和（p-T）相图如图 6-8，图 6-9 所示。

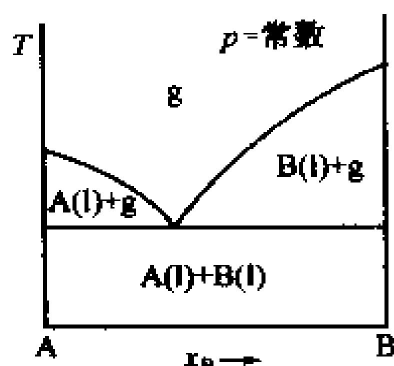


图 6-8　液相完全不互溶系统温度与组成图

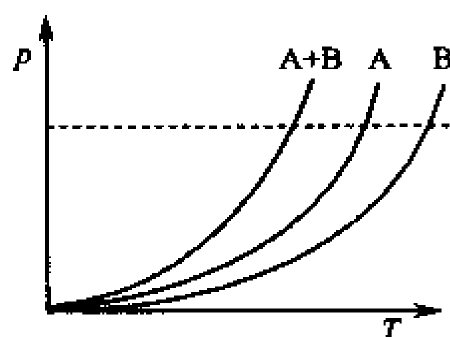


图 6-9　液相完全不互溶系统蒸气压与温度图

8. 水蒸气蒸馏

将高沸点的不溶于水的物质同水一起蒸馏，使该物质在低于其沸点条件下蒸出，然后分离，这样不引起因温度过高而分解，这种方法称为水蒸气蒸馏。

设蒸气为理想气体，蒸出单位质量的 B 物质所需水蒸气的量：

$$\frac{W_B}{W_水}=\frac{p_B^* M_B}{p_水^* M_水}$$

9. 二组分系统液-固平衡

(1) 二组分固相不互熔凝聚系统相图。

①图 6-10a 为具有最低共熔点固液平衡相图。

②图 6-10b 为生成稳定化合物的二组分凝聚系统相图。

③图 6-10c 为生成不稳定化合物的二组分凝聚系统相图。

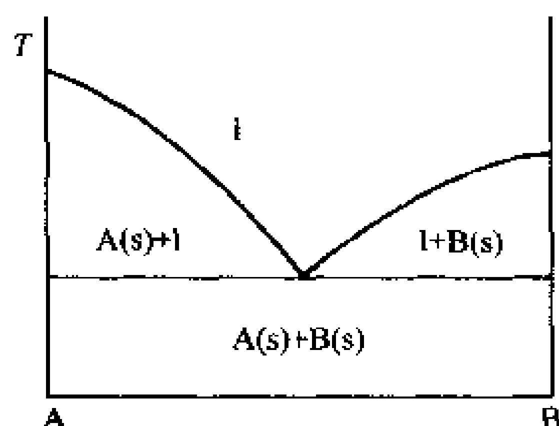


图 6-10a 有一低共熔点

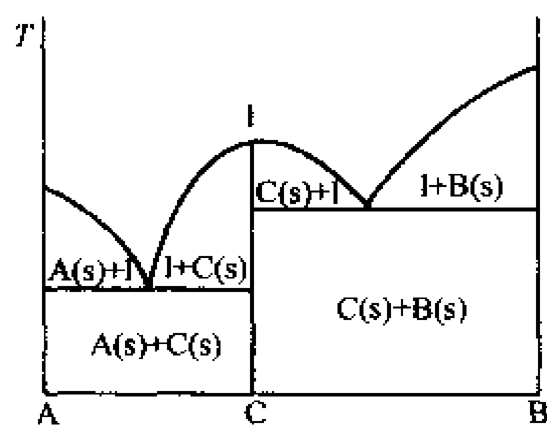


图 6-10b 生成稳定化合物 C

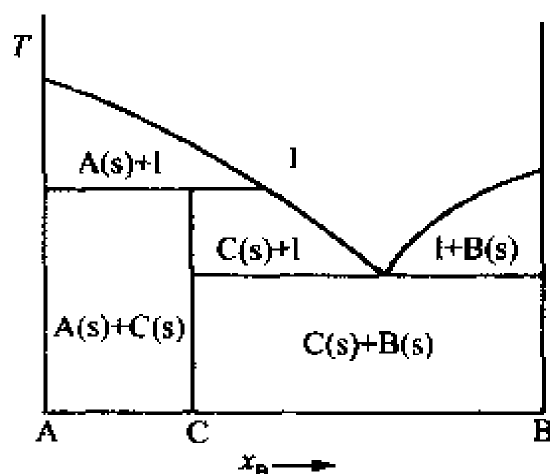


图 6-10c 生成不稳定化合物 C

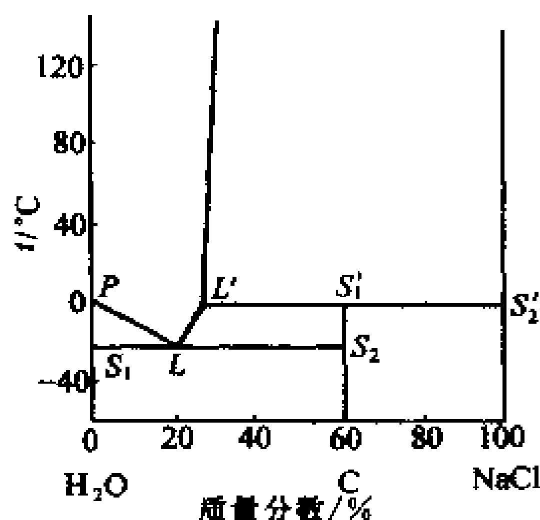


图 6-11 二组分固相不互溶水盐系统相图

④二组分固相不互溶水盐系统相图，如图 6-11 所示。

⑤用热分析法绘制相图的原理

系统在加热或冷却过程中，如果伴随着相变化时，有热效应发生，那么在加热或冷却过程中温度随时间的变化曲线上斜率要发生变化，这种在冷却过程中温度-时间曲线称为“步冷曲线”。这种用步冷曲线来研究固-液系统平衡的方法称为热分析法。

（2）二组分固相完全互熔系统平衡相图

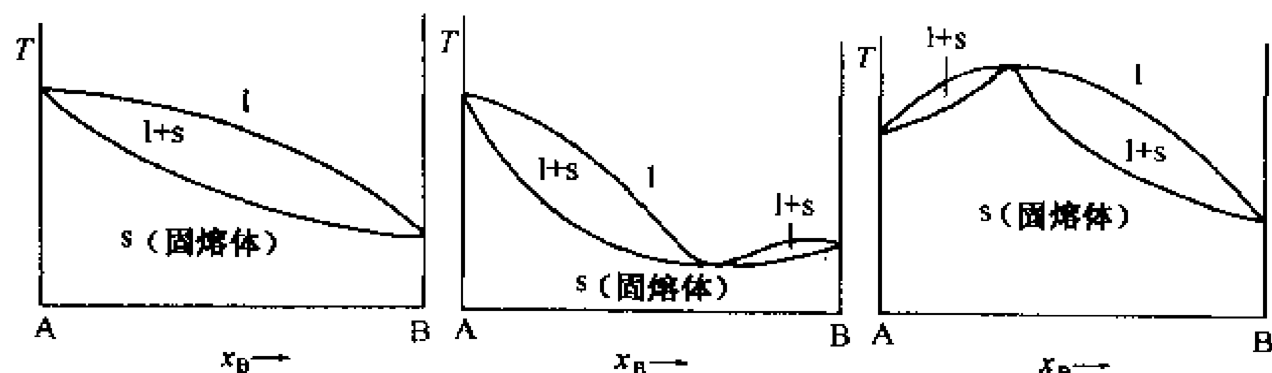


图 6-12a　无共熔点　　图 6-12b　有低共熔点　　图 6-12c　有高共熔点

（3）二组分固相部分互溶系统平衡相图

①有低共熔点的二组分固相部分互溶系统平衡相图如图 6-13a 所示。

②二组分固相部分互熔且有一转变温度的系统平衡相图如图 6-13b 所示。

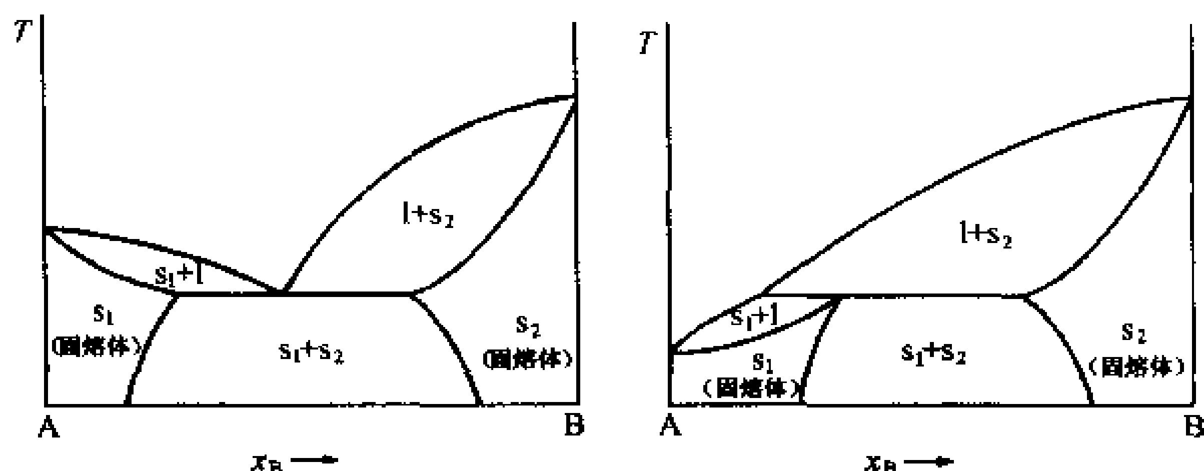


图 6-13a　有一低共熔点　　图 6-13b　有一转熔温度

四、三组分系统平衡相图

在一定温度和压力下，三组分系统的相律为：$F=3-P$，即系统的最大自由度数为 2。系统最多有两个组分的组成可以自由变动。三组分系统的相图用等边三角形表示。

一对液体部分互溶的液-液平衡相图

①二盐一水系统相图

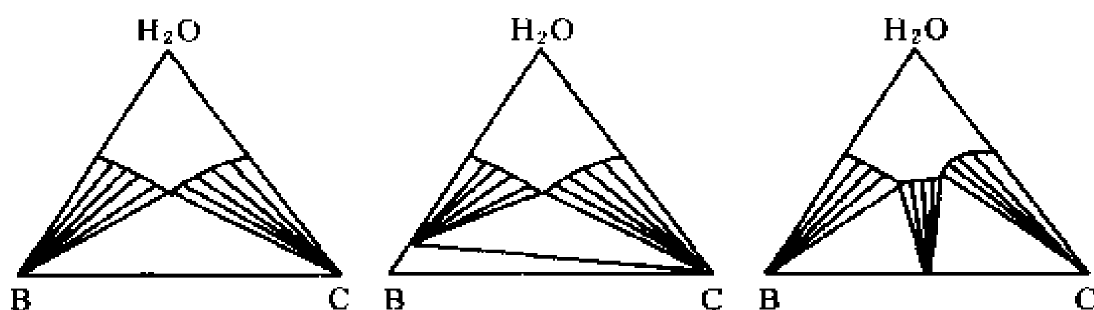


图 6-14a　固相为纯盐　图 6-14b　固相生成水合物　图 6-14c　固相生成复盐

②部分互溶三液体体系　此体系可有五种情况

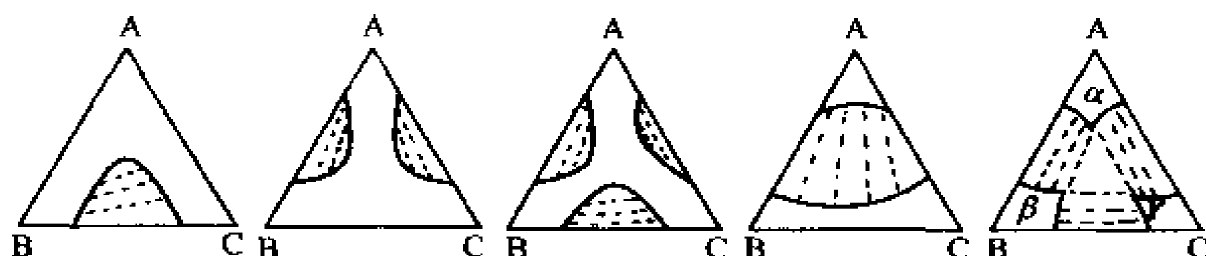


图 6-15　部分互溶三液体体系

在三组分相图中，扇形区和帽形区是两相共存区，适用于杠杆规则；三角形区为三相共存区，每相的组成和状态由三角形的顶点来决定。

练　习　题

一、思考与讨论

1. 水的三相点与水的冰点有什么区别？

2. 在推导相律时，C 个组分是否在每一相中都必须存在？

3. 指出下列各系统的组分数和自由度数。

①$NH_4Cl(s)$部分分解为 $NH_3(g)$和 $HCl(g)$，并达到分解平衡；

②$CaCO_3(s)$达到分解平衡；

③$C(s)$和 $CO(g)$、$CO_2(g)$、$O_2(g)$在700℃时达到平衡。

4. 试用相律分析，用碳还原金属氧化物 MeO 的反应体系中能否用控制温度来控制 Me 的蒸气压？

5. 如何用相律说明两组分气液平衡系统相图中恒沸点混合物是混合物而不是化合物。

6. 试用相律分析 $BaCO_3(s)$分解所得的平衡系统中，保持温度恒定而加 $CO_2(g)$后，平衡系统中压力是否改变？

7. 在密闭的容器中有 KNO_3 饱和溶液与其蒸气呈平衡，并从溶液中可析出细小 KNO_3 晶体，讨论上述系统中组分数、相数及自由度数。

8. 用碳在高温下还原氧化锌达平衡后，系统中有 $ZnO(s)$、$C(s)$、$Zn(g)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$五种物质，试问：

①这些物质之间有哪些关系？

②系统的自由度数为多少？

③独立变量可能是什么？

9. 298K 时，A、B、C 三种物质（不相互发生化学反应）所形成的溶液与固相 A 及由 B、C 组成的气相呈平衡，试讨论：

①此系统的自由度数是多少？

②此系统中能平衡共存的最大相数为多少？

③在此恒温条件下，若要向溶液中加入组分 A，系统的压力是否改变？

④在此恒温条件下，若要向溶液中加入组分 B，系统的压力是否改变？

10. 在恒压条件下，有三种二组分系统的气-液平衡相图，见图 6-16。

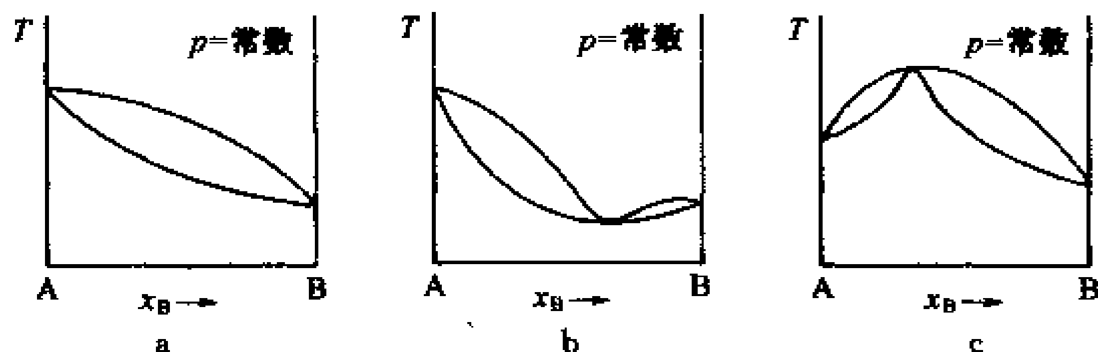


图 6-16　两组分系统气-液平衡相图

①求 $x_B=0.5$ 时溶液的泡点；

②求 $y_B=0.5$ 时蒸气的露点；

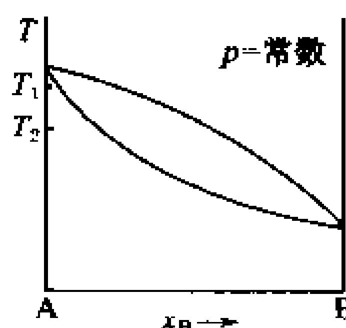


图 6-17　二组分系统沸点-组成图

③从 $x_B=0.5$ 开始蒸馏，馏出物和残余物分别是什么？

11. 在压力一定的条件下，A、B 二组分系统的沸点-组成图如图 6-17 所示。

①问组成 $x_B=0.5$ 温度为 T_1 时系统的相数和相态；

②当组成不变（$x_B=0.5$），温度降到哪一点开始有液体出现？组成如何？

③温度下降到气相线和液相线之间时，系统有几相？气相与液相组成如何？两相的相对量如何表示？

12. 理想液态混合物具有正偏差的系统及具有负偏差的系统的压力-组成图上的液相线有何区别？

13. 在压力 p 下，A、B 二组分系统的沸点-组成图如图 6-18。

①图中 E 点对应的温度 T_E 称为什么温度，此点对应的气相和液相的组成有何关系？

②曲线 1 和曲线 4 各称为什么线？

③总组成在 $0\sim x_{B,E}$范围内，B 组分在气相中的含量与在平衡液相中的含量有何关系？

14. 某 A、B 二组分系统在压力 p 下的气-液平衡相图如图 6-19。讨论组成为 a、b、c、d 各点的物系加热时状态的变化。

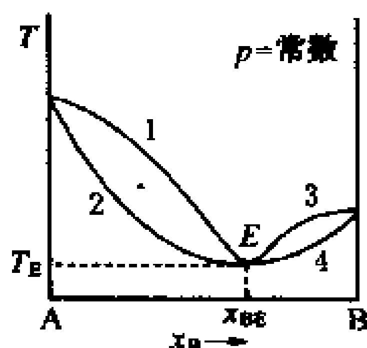


图 6-18　二组分系统沸点-组成图

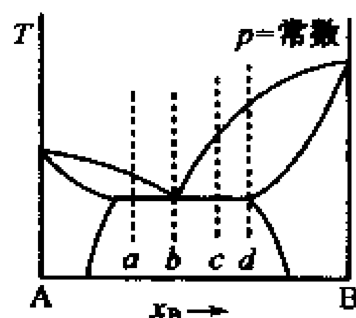


图 6-19　二组分系统气-液平衡相图

15. 某二元凝聚系统相图如图 6-20 所示。

①请指出相图中各区域的相数和相态；

②指出三相线；

③分别从 a、b、c、d、e、f 点绘制步冷曲线；

④指出系统沿每条步冷曲线的相态变化。

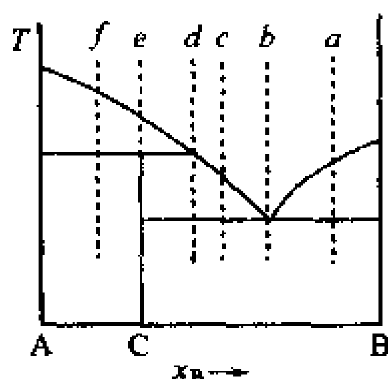


图 6-20　二元凝聚物系统相图

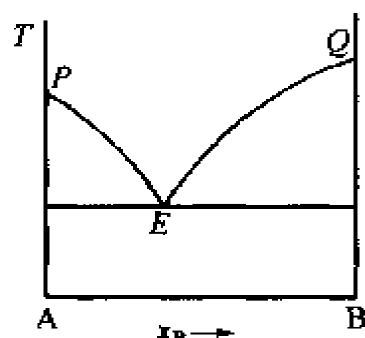


图 6-21　A-B 合金相图

16. A-B 合金相图如图 6-21。图中 PE、QE 可分别称为 A 与 B 凝固点下降曲线，该曲线能否用凝固点下降公式计算求得？为什么？

17. 讨论在固-液平衡系统中，稳定化合物、不稳定化合物与固溶体三者之间的区别，它们的相图有何特征。

18. A、B 二组分固相完全不互溶系统相图如图 6-21 所示，当三相平衡时，系统的自由度数为零。在三相点温度下系统的总组成可以变化，但不导致产生新相或旧相消失，这与自由度数为零是否矛盾？

☆思考与讨论答案

1. 水的三相点为纯水的单组分系统三相平衡。

温度为：273.16K；

压力为：0.6383kPa。

而水的冰点是饱和了空气的水的冰水平衡系统。

温度为：273.15K；

压力为：101.325kPa。

2. 在推导相律时，虽然假设 C 个组分在每一相中都存在，但实际某一相中的组分数即使小于 C，限制条件同样随之减少，相律不受影响。

3. ①$C=1$，$F=1$；　　②$C=2$，$F=1$；　　③$C=2$，$F=1$。

4. 系统中反应：



$$C(s)+MeO(s)=CO(g)+Me(g)$$



$$2CO(g)=CO_2(g)+C(s)$$

压力平衡：

$p_{Me(g)}=p_{CO(g)}+2p_{CO_2(g)}$

系统中 $C=5-2-1=2$

$P=3$

$F=C-P+2=2-3+2=1$

由于自由度为1，平衡时 T、p 及各物质浓度等条件中只有一个是独立变化的，所以指定温度时，压力随之而定，可以用控制温度来控制 Me 的蒸气压。

5. 二组分汽液平衡相图系统恒沸混合物特点是，气相与其平衡的液相组成相同，$R'=1$。

由相律可知：

$$F=C-P+2=(2-0-1)-2+2=1$$

压力确定时，该平衡系统中温度、气、液相组成也恒定，若压力改变时，平衡系统中温度、气、液相组成也相应改变。所以恒沸点组成随压力改变而改变。因此，恒沸混合物是混合物而不是化合物。



6. 该系统反应：$BaCO_3(s)\longrightarrow BaO(s)+CO_2(g)$

$C=3-1-0=2$

$P=3$

$F=C-P+1=2-3+1=0$

所以恒定温度时，系统压力不能改变，若再加入 $CO_2(g)$ 结果为：



$BaO(s)+CO_2(g)\longrightarrow BaCO_3(s)$

当 $CO_2(g)$ 的加入量足够多时，使 $BaO(s)$ 全部反应掉，成为二组分系统，即：

$CO_2(g)$ 和 $BaCO_3(s)$。此时继续加入 $CO_2(g)$ 会使系统压力升高。

7. 组分数 $C=2$，相数 $P=3$

自由度数 $F=C-P+2=2-3+2=1$

8. ①独立的化学反应有两个：



$$ZnO(s)+C(s)=Zn(g)+CO(g)$$



$$2CO(g)=CO_2(g)+C(s)$$

压力关系：$p_{Zn}=p_{CO}+2p_{CO_2}$

②$F=C-P+2=2-3+2=1$

③独立变量可能是温度。

9. ①$F=C-P+1=3-3+1=1$

②因为：$F=3-P+1=0$，所以：$P=4$，298K 能平衡共存的最大相数为 4。

③因为溶液中 A 已经达到饱和，加入 A 不再溶解，不改变组成，因此对系统的总压力无影响。

④加入 B 能改变溶液和气相组成，影响压力。

10. 泡点和露点如图 6-22 所示。

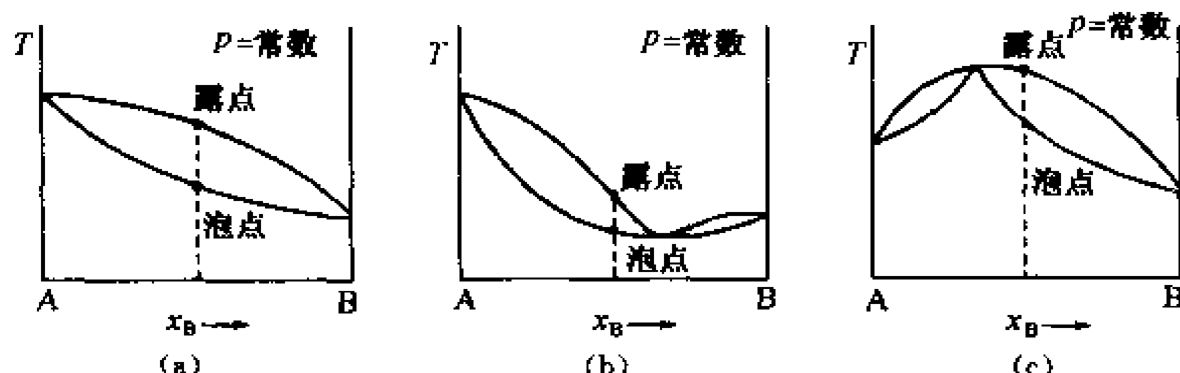


图 6-22　二组分系统汽-液平衡相图答案

图 6-22（a）馏出物为 B，残留物为 A；图 6-22（b）馏出物为恒沸混合物，残留物为 A；图 6-22（c）馏出物为 B，残留物为恒沸混合物。

11. ①组成 $x_B=0.5$ 温度为 T_1 时系统的相数为 1，气相。

②当组成不变（$x_B=0.5$），温度降到 T_2 时有液体出现。此时液体组成为 x，如图 6-23 所示。

③温度下降到汽相线和液相线之间时，系统有两相，两相的相对量用杠杆原理表示。（如图 6-23 所示）

$$\frac{n_l}{n_g}=\frac{\overline{ON}}{\overline{OM}}=\frac{x_g-x_B}{x_l-x_B}$$

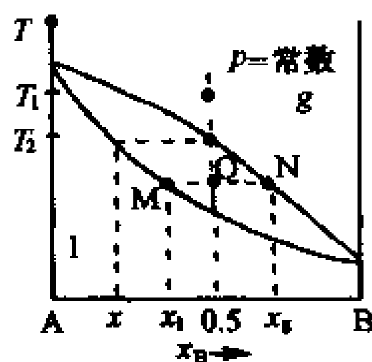


图 6-23　11 题答案

12. 略。

13. ①图 6-18 中 E 点对应的温度 T_E 称最低恒沸点，此点对应的汽相和液相的组成相等。

②曲线 1 和曲线 4 分别称气相线和液相线。

③总组成在 $0\sim x_{B,E}$ 范围内，B 组分在气相中的含量大于平衡液相中的含量。

14. 如图 6-24 所示。

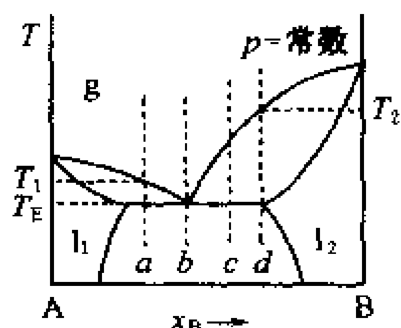


图 6-24　二组分系统汽液平衡相图答案

a 点处于 A、B 部分互溶的两液相层 l_1、l_2，当加热到最低共沸点时 T_E 时出现三相平衡即 l_1、l_2 和气相 g，继续加热进入气液两相区，到 T_1 以上进入一相气相区。

b 点处于 A、B 部分互溶的两液相层 l_1、l_2，当加热到最低共沸点时 T_E 时出现三相平衡即 l_1、l_2 和气相 g，继续加热两液相同时消失进入气相区。

c 点同 a 点相似。d 点处于 A、B 部分互溶的两液相层 l_1、l_2，当加热到最低共沸点 T_E 时 l_1 消失，同时气相出现，进入汽液两相区，继续加热到 T_2 以上进入汽相区。

15. 略。

16. 该曲线不能用凝固点下降公式计算求得。不是稀溶液。

17. 稳定化合物，在固相、液相都存在，在相图上有最高熔点，有固定组成。

不稳定化合物，只在固相存在，在液相不存在。加热时在熔点以前分解为液态和另外一固体。液相的组成与原来固态化合物的组成不同，固体可以是 A、B 或者是另一个新的化合物。在相图上没有最高熔点。

固溶体是混合物，不是化合物，没有固定组成，组成可在一定范围内变化。

18. 不矛盾。因为在三相温度点系统呈三相平衡，当系统的总组成改变时，只改变三相的数量，而三相的组成恒定不变，总组成不是自由度数。

二、填空题

1. 碳酸钠和水可形成三种水合物：$Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$，$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$，$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$。在 100kPa 下，能与碳酸钠水溶液、冰平衡共存的含水盐有________种，这种（或这些）含水盐是________。

2. 碳在高温下还原氧化锌达到平衡后，体系中有 $ZnO(s)$，$C(s)$，$Zn(g)$，$CO(g)$和 $CO_2(g)$五种物质存在，已知存在如下两个独立的化学反应：



$$ZnO(s)+C(s)=\!=\!=Zn(g)+CO(g)$$



$$2CO(g)=\!=\!=CO_2(g)+C(s)$$

则 $Zn(g)$，$CO(g)$和 $CO_2(g)$的平衡压力 $p_{Zn(g)}$，$p_{CO(g)}$和 $p_{CO_2(g)}$之

间的关系为＿＿＿＿＿＿＿＿，组分数＿＿＿＿，相数＿＿＿＿，自由度数＿＿＿＿，举出独立变量如下＿＿＿＿。

3. 将固体$NH_4Cl(s)$放入真空容器中，在某一定温度下达到分解平衡时



$$NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g)+HCl(g)$$

系统的组分数为＿＿＿＿，相数为＿＿＿＿，自由度数为＿＿＿＿。

4. 盐AB(s)与H_2O可以形成以下几种稳定水合物：$AB \cdot H_2O(s)$，$2AB \cdot 5H_2O(s)$，$2AB \cdot 7H_2O(s)$和$AB \cdot 6H_2O(s)$，这个盐水体系的组分数为(　　)，有(　　)个低共熔点，最多可有(　　)相同时共存。

5. 有完全互溶的双液系统A-B的沸点-组成图6-25如下：

①当浓度为x的溶液在封闭系统中恒压加热时，溶液的泡点（开始沸腾）的温度为＿＿＿＿，露点（液相完全消失）的温度为＿＿＿＿。

②指出：当系统封闭处于Q点和Q′点所示的状态时，系统的状态的相同之处是＿＿＿＿，不同之处是＿＿＿＿。

③M点的自由度数$F=$＿＿＿＿。

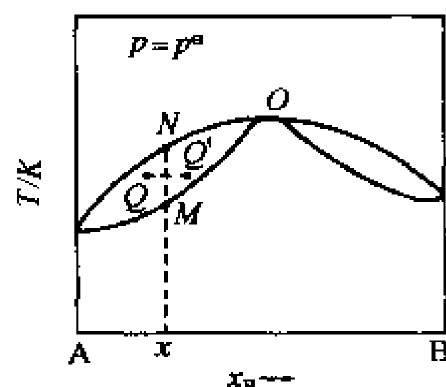


图6-25　完全互溶的双液系统沸点-组成图

6. 一系统如图6-26所示，其中半透膜只允许O_2通过（左边存在反应），则此系统有＿＿＿＿相，它们分别为＿＿＿＿，该系统的自由度数为＿＿＿＿。

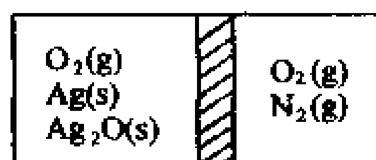


图6-26　系统示意图

7. 有理想气体反应：



$$A(g)+2B(g) \longrightarrow C(g)$$

在等温和总压不变的条件下进行，若原料气体中 A 与 B 的物质的量之比为 1∶2，达平衡时系统的组分数 $C=$ ________，自由度数 $F=$ ________。当温度一定时，增大压力则 $K^{\ominus}$ ________（填增大、减小或不变），平衡将________移动（填向左、向右或不）。

8. 含有 K_2SO_4 和 $NaNO_3$ 的水溶液，其组分数 $C=$________；若在温度和压力一定的条件下，此系统最多能有______相共存。

9. 在密闭容器中，NaCl 的饱和溶液与其水蒸气呈平衡，并且存在着从溶液中析出的细小 NaCl 晶体，则该系统中的组分数 $C=$ ________，相数 $P=$ ________，自由度数 $F=$ ________。

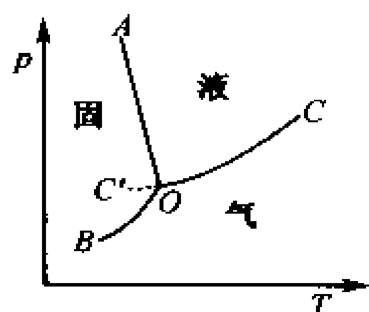


图 6-27　水的平衡相图

10. 在图 6-27 所示的水的平衡相图中，

________线是水的蒸发曲线；

________线是冰的升华曲线；

________线是冰的熔化曲线；

________点是水的三相点。

11. 饱和蒸气压不同的两种液体形成理想液态混合物成气-液平衡时，易挥发组分在气相中的相对含量________（大于、等于或小于）它在液相中的相对含量。

12. 在 101.325kPa 外压下，水的沸点为100℃，氯苯的沸点为130℃。水和氯苯组成的完全不互溶系统的共沸点一定________100℃。（填大于、小于或等于）

13. 液相完全互溶的二组分系统气-液平衡相图及其蒸气压-组成曲线上若出现最高点，该点的气相组成为 y_B，液相组成为 x_B，则 y_B ________ x_B。（填大于、等于或小于）

14. 碳酸钠和水可形成三种水合物：$Na_2CO_3 \cdot H_2O$，$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$，$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$。

①在 101.325kPa 下能与碳酸钠水溶液、冰平衡共存的含水盐最多可以有 ____________种；

②在30℃时能与水蒸气平衡共存的含水盐最多可以有______种。

15. 由水和正丁醇组成的部分互溶系统，有两个液相，一个气相，为了确定这个系统的状态，除了水和正丁醇的数量外，还需要确定____________个独立变量。

16. NaCl 和 KNO_3 一起溶于水中形成水溶液，组分数为______，如果不含气相，此系统自由度数为______，列举一套独立变量____________。

☆填空题答案

1. 1，$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$

2. $p_{Zn(g)}=p_{CO(g)}+2p_{CO_2(g)}$，$C=2$，$p=3$，$F=1$，$T$ 或 p

3. 1，2，0

4. 2，5，3

5. ①T_M，T_N；

②所处的 T，p 及气液两相的组成 y_B，x_B 相同；达两相平衡时，汽液相的相对量不同；

③$F=0$

6. 4；Ag(s)，$Ag_2O(s)$，O_2，O_2+N_2；2

7. $C=1$；$F=0$；不变，向右

8. 3，3

9. 2，3，1

10. OC，OB，OA、O

11. 大于

12. 小于

13. 等于

14. 1，2

15. 1

16. 3，3，T，x_{H_2O}，x_{NaCl}

三、选择题

1. 一定温度下，二元理想液态混合物中若纯 B 的饱和蒸汽压大于纯 A 的饱和蒸汽（$p_B^* > p_A^*$），则当 x_B 增大汽-液两相达平衡时，系统压力（　　）。

A. 不变　　B. 减小　　C. 增大　　D. 不一定

2. 组分 A 与组分 B 形成完全互溶系统，在一定温度下，若纯 B 的饱和蒸汽压大于纯 A 的饱和蒸汽压（$p_B^* > p_A^*$），当此组分构成的混合液，处于汽液平衡时（　　）。

A. $y_B > x_B$　　B. $y_B < x_B$

C. $y_B = x_B$　　D. ABC 都有可能

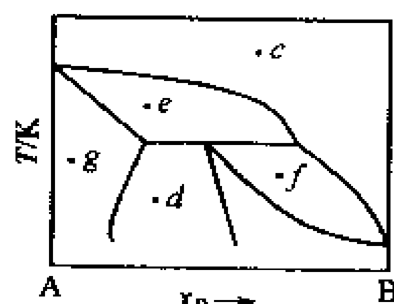


图 6-28　二组分凝聚系统相图

3. 某二组分凝聚系统相图如图 6-28 所示，系统点与相点合一的是（　　）。

A. d 点，c 点　　B. g 点，c 点

C. e 点，f 点　　D. g 点，f 点

4. 在一定温度下，在水和 CCl_4 组成的互不相溶的系统中，向水层中加入 1∶1 的 KI 和 I_2，此系统的自由度数是（　　）。

A. 1　　B. 2　　C. 3　　D. 4

5. 室温下氨基甲酸铵分解反应为



$$NH_2CO_2NH_4(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

若在 300K 时向系统中加入一定量的 $NH_2CO_2NH_4$ 固体，则此系统的物种数 S 和组分数 C 应为（　　）

A. $S=1$，$C=1$　　B. $S=3$，$C=2$

C. $S=3$，$C=1$　　D. $S=3$，$C=3$

6. 将 1molN_2 和 1molO_2 放在一密闭的容器中，发生了如下的气相反应 $N_2 + O_2 = 2NO$，则此系统的组分数和自由度数为（　　）。

A. $C=1$，$F=2$　　B. $C=2$，$F=3$

C. $C=3$，$F=4$　　D. $C=1$，$F=1$

7. 将克拉贝龙方程用于 $H_2O(l)$ 和 $H_2O(s)$ 两相平衡，随着压力的增长，H_2O 的凝固点将（　　）。

A. 上升　　B. 下降　　C. 不变　　D. 无法判断

8. 当克拉贝龙方程用于纯物质两相平衡时，下列说法正确的是（　　）。

A. p 不随温度而变化

B. p 随温度的升高而降低

C. p 随温度的升高而升高

D. p 随温度的升高可降低可升高

9. 由 A、B 二组分组成一理想液态混合物。若 $p_A^* < p_B^*$，则系统总蒸气压 $p_总$ 有（　　）。

A. $p_总 < p_B^*$　　B. $p_总 < p_A^*$

C. $p_总 = p_A^* + p_B^*$　　D. $p_A^* < p_总 < p_B^*$

10. 对于二组分系统能平衡共存的最多相数为（　　）。

A. 1　　B. 2　　C. 3　　D. 4

11. 由 2mol A 和 2mol B 形成理想液态混合物，$p_A^* = 90$kPa，$p_B^* = 30$kPa。则气相摩尔分数之比 $y_A : y_B$ 为（　　）。

A. 3∶1　　B. 4∶1　　C. 6∶1　　D. 8∶1

12. 向处于 A、B 二组分固-液相图（图 6-29）的区域 2 中的某系统投入一块结晶 A(s)，发生的现象是（　　）。

A. A(s)很快熔化　　B. B(s)量增加

C. A(s)量增加　　D. 液相中 B 的浓度变化

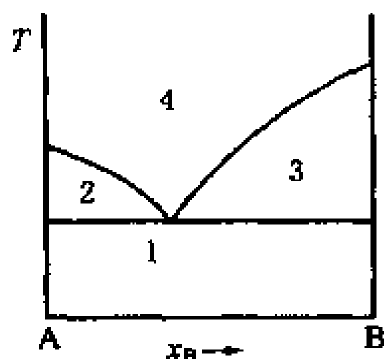


图 6-29　二组分固-液相图

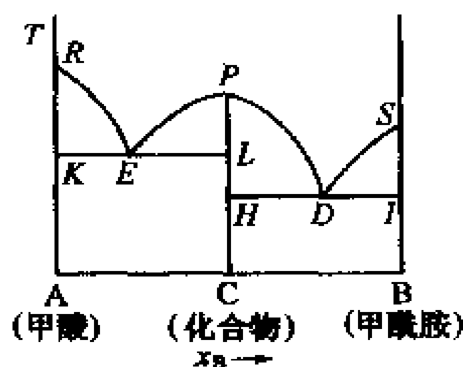


图 6-30　二组分固-液相图

13. 在二组分固-液相图（图 6-30）中，当系统从物系点 P 冷却到点 L 时，系统将出现（　　）。

A. A(s)、E(l)、C(s)三相共存

B. B(s)、D(l)、C(s)三相共存

C. C(l)

D. C (s)

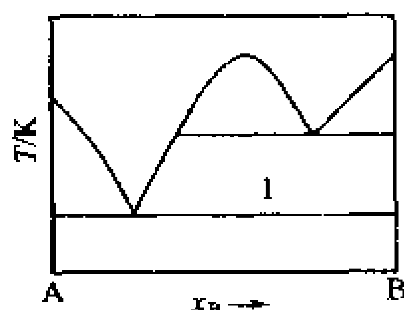


图 6-31 二组分凝聚系统相图

14. 如图 6-31 所示的二组分凝聚系统的相图中，相区 1 中平衡共存的相是(　　)。

A. 液相和纯 A(s)

B. 液相和纯 B(s)

C. 一对共轭液态溶液

D. 液相和低共熔混合物

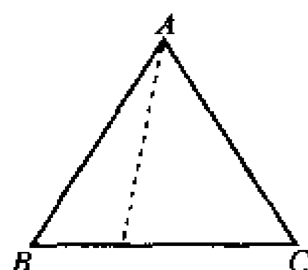
15. 如下图所示，系统的点在从顶点 A 到 BC 边的连线上，则系统的特点为(　　)。

A. B 和 C 的百分含量比不变

B. A 的百分含量不变

C. B 的百分含量不变

D. C 的百分含量不变



☆选择题答案

1. C　2. D　3. B　4. B　5. C　6. A　7. B　8. D　9. D　10. D　11. A　12. C　13. D　14. B　15. A

四、综合应用题

1. 已知铋的熔点为 544.5K，镉的熔点为 594K，铋与镉的低共熔温度为 T_f=408K，铋的摩尔熔化热为 10.88kJ·mol^{-1}，镉的摩尔熔化热为 6.07kJ·mol^{-1}，设溶液是理想的。试计算低共熔混合物的组成。

解：由凝固点降低公式：

$$\frac{\mathrm{d}\ln x}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{熔化}H_m}{RT^2}$$

将如上公式应用于铋，设共熔混合物中铋的含量以摩尔分数表示为 x。假设 $\Delta_{熔化}H_m$ 与温度无关。当 $x=1$ 时为纯铋。

$$\int_1^x \mathrm{d}\ln x=\frac{\Delta_{熔化}H_m}{R}\int_{544}^{408}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

由积分公式得：

$$x=0.4475$$

2. 苯和萘的熔点分别为5.5℃和79.9℃，摩尔熔化热分别为9.837kJ·mol^{-1}和19.08kJ·mol^{-1}，苯和萘为可形成低共熔混合物的固相完全不互溶系统，求出该体系的低共熔点的组成和温度。并绘出相图草图（设溶液是理想的）。

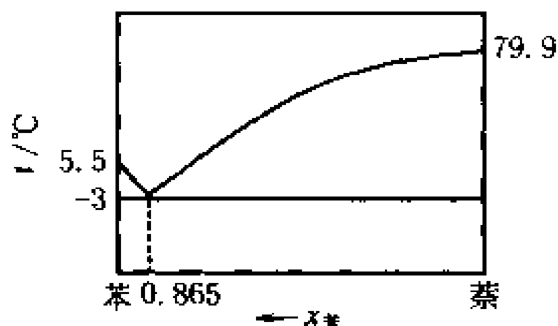


图 6-32　苯萘温度-组成图

解：设苯和萘的混合物组成分别为 x_1 和 x_2，苯和萘的熔化热与温度无关。由凝固点下降公式：

苯：
$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{熔化}H_{m苯}}{R}\left(\frac{1}{T^*_{f苯}} - \frac{1}{T_f}\right)$$
$$= \frac{9837}{8.314}\left(\frac{1}{279} - \frac{1}{T}\right) \tag{1}$$

萘：
$$\ln x_2 = \frac{\Delta_{熔化}H_{m萘}}{R}\left(\frac{1}{T^*_{f萘}} - \frac{1}{T_f}\right)$$
$$= \frac{19080}{8.314}\left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right) \tag{2}$$

由式（1）、式（2）联立解得低共熔点组成和温度：

$x_1 = 0.865$

$T = 270\text{K}$（$-3℃$）

由计算结果绘制苯萘温度-组成图如图 6-31 所示。

3. A 液体的正常沸点为 338K，其气化热为 34.727kJ·mol^{-1}，A 液体和 B 液体可形成理想液态混合物。今将 1mol 的 A 与 9mol 的 B 混合形成理想液态混合物，其沸点为 320K。试计算：

①将组成 $x_A = 0.4$ 的这种理想液态混合物置于带活塞的汽缸内，开始时活塞与汽缸接触，若在 320K 下渐渐降低活塞的压力，当液体内出现第一个气泡时，气相组成 $y_A = ?$ 气相总压 $p_总 = ?$

②若将活塞上的压力继续减压，溶液在恒温 320K 下继续气化，当最后只剩下一滴液体时，这一滴液体组成 $x_A = ?$ 气相组成 $y_A = ?$ 气相总压 $p_总 = ?$

解：①设气化热为一常数。

由克劳修斯-克拉贝龙方程计算 320K 时 A 的饱和蒸气压：

$$\ln\frac{p_{A,2}^*}{p_{A,1}^*}=-\frac{\Delta_{气化}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{101.325}{p_{A,1}^*}=-\frac{34727}{8.314}\left(\frac{1}{338}-\frac{1}{320}\right)$$

$$\ln\frac{101.325}{p_{A,1}^*}=0.6951$$

$$\frac{101.325}{p_{A,1}^*}=2.004$$

$$p_{A,1}^*=50.56\text{kPa}$$

320K 时，$p_{总}=101.325\text{kPa}$

$$p_A=p_A^*\cdot x_A=50.56\times0.1\text{kPa}=5.056\text{kPa}$$

$$p_B=p_{总}-p_A=(101.325-5.056)\text{kPa}=96.269\text{kPa}$$

$$p_B^*=\frac{p_B}{x_B}=\frac{96.269}{0.9}\text{kPa}=106.96\text{kPa}$$

当 $x_A=0.4$ 时：

$$p_A=p_A^*\cdot x_A=50.56\times0.4\text{kPa}=20.22\text{kPa}$$

$$p_B=p_B^*\cdot x_B=106.96\times0.6\text{kPa}=64.18\text{kPa}$$

$$p_{总}=p_A+p_B=(20.22+64.18)\text{kPa}=84.40\text{kPa}$$

$$y_A=\frac{p_A}{p_{总}}=\frac{20.22}{84.40}=0.2396$$

②当剩下最后一滴液体时，气相组成 $y_A=0.4$，$y_B=0.6$

$$p_A=y_Ap_{总}=p_A^*\cdot x_A$$

$$p_B=y_Bp_{总}=p_B^*\cdot(1-x_A)$$

$$\frac{p_A}{p_B}=\frac{y_A}{y_B}=\frac{p_A^*x_A}{p_B^*(1-x_A)}$$

$$\frac{x_A}{1-x_A}=\frac{y_Ap_B^*}{y_Bp_A^*}=\frac{0.4\times106.96}{0.6\times50.56}$$

$$x_A=0.5851$$

$$p_{总}=\frac{p_A^*x_A}{y_A}=\frac{50.56\times0.5851}{0.4}\text{kPa}=73.97\text{kPa}$$

4. 图 6-33 两组分完全不互溶的气-液平衡相图。

①写出 c、d、e 三点的共存的相数和相态；

②求温度为70℃时 A 的饱和蒸气压；

③求 A 的蒸发热 $\Delta_{vap}H_m^\ominus$（假设与 T 无关）；

④求温度为50℃时 B 的饱和蒸气压；

⑤求 B 的蒸发热 $\Delta_{vap}H_m^\ominus$（假设与 T 无关）。

计算用公式表示。

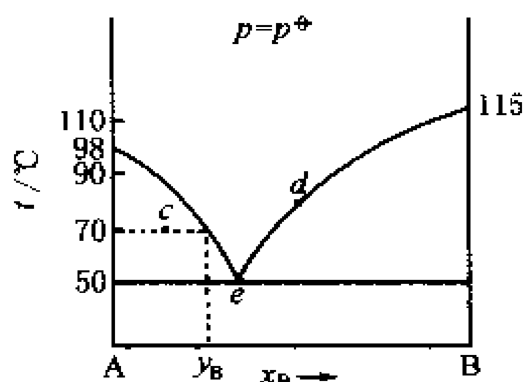


图 6-33 两组分系统完全不互溶气-液平衡相图

解：①

相区	c	d	e
相数	2	2	3
相态	g+l	g+l	g+A(l)+B(l)

②70℃时在 C 区域 A 已饱和，B 未饱和，$p^\ominus = p_A^* + p_B = p_A^* + y_B p^\ominus$

$p_A^* = p^\ominus\ (1-y_B)$

③70℃时：$p_A^* = p^\ominus(1-y_B)$

98℃时：$p^\ominus$

由克-克方程可计算 A 的蒸发热 $\Delta_{vap}H_m^\ominus$。

$$\ln\frac{p^\ominus}{p_A^*} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{70+273} - \frac{1}{98+273}\right)$$

④50℃时 AB 均饱和：$p^\ominus = p_A^* + p_B^*$

$$p_B^* = y_{B(e)}p^\ominus$$

⑤50℃时：$p_B^* = y_{B(e)}p^\ominus$

115℃时：$p^\ominus$

由克-克方程可计算 B 的蒸发热 $\Delta_{vap}H_m^\ominus$。

$$\ln\frac{p^\ominus}{p_B^*} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{50+273} - \frac{1}{115+273}\right)$$

5. 图 6-34 为两组分系统 A、B 在 100kPa 下的沸点-组成图。

①指出各区的相态；

②有 4mol 的 A(l)与 1mol 的B(l)的混合物在 100kPa 下80℃达平衡时：

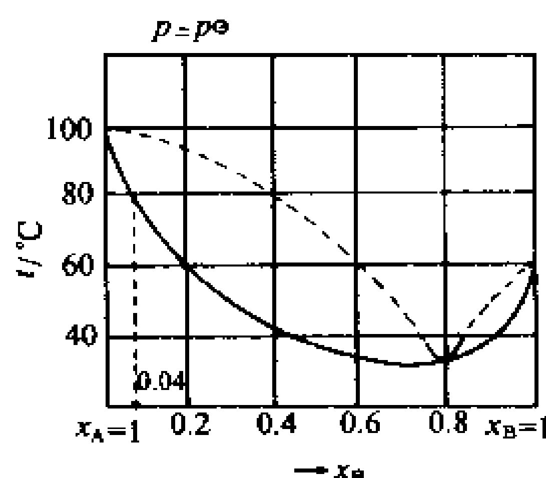


图 6-34

a. 平衡体系中，有几个相？各相的组成（以 B 的摩尔分数来表示）分别为多少？

b. 各相物质的量各为多少摩尔？

c. 求 80℃A(l) 的饱和蒸气压和 B 的亨利常数 k_B 与 A(l) 的汽化热 $\Delta_{vap}H_m$（汽化热不随温度变化）。

设：蒸气可视为理想气体混合物，在稀溶液范围内，溶液遵从稀溶液规律。

解：a 如图 6-35 所示。图中 O 点，g-l 两相，分别为

组成为 D 的蒸气与组成为 C 的液相，两相平衡

蒸气 D，$y_B=0.4$

液体 C，$x_B=0.04$

b 杠杆规则

$$\frac{n_l}{n}=\frac{\overline{OD}}{\overline{CD}}=\frac{0.2}{0.36}$$

$$n=5\text{mol}$$

$$n_l=\left(\frac{0.2}{0.36}\right)5\text{mol}=2.78\text{mol}$$

$$n_g=n-n_l=2.22\text{mol}$$

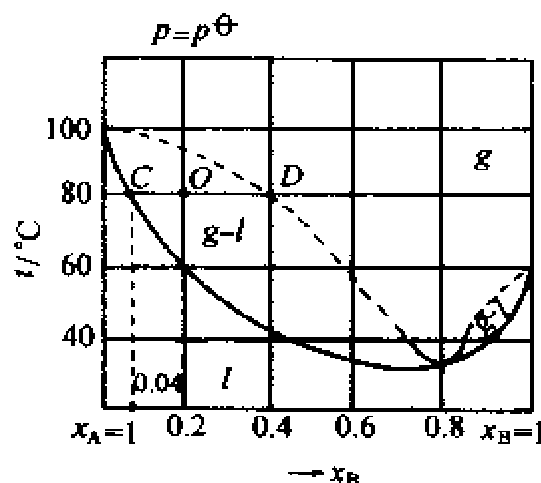


图 6-35 两元物质沸点组成图答案

c A 的气相中的分压 p_A，遵从道尔顿分压定律，$p_A=p_总 y_A$ (1)

平衡液相 $x_A=0.96$，B 作为溶质，A 作为溶剂，从拉乌尔定律，即

$$p_A=p_A^* x_A \tag{2}$$

由式 (1)、式 (2) 得 80℃，

$$p_A^*=\frac{p_总 y_A}{x_A}=\frac{100\times0.6}{0.96}\text{kPa}=62.5\text{kPa}$$

从图 6-35 中看出纯 A 的沸点为 100℃

由克-克方程：

$$\ln\frac{100}{62.5}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{353}-\frac{1}{373}\right)$$

解出　　$\Delta_{vap}H_m$（A）$=25.725\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

同理，$p_B=p_总\ y_B=k_B x_B$（亨利定律）

解得

$$k_B=\frac{p_总\ y_B}{x_B}=\frac{100\times0.4}{0.04}\text{kPa}=1000\text{kPa}$$

6. 水和乙酸乙酯可部分互溶，在 37.55℃ 互相平衡的两液相中，水层酯的浓度 $x_酯=0.0146$，另一相酯的浓度为 $x_酯'=0.8390$。已知该温度下纯水与酯的蒸气压分别为 $p_水^*=6.40\text{kPa}$，$p_酯^*=15.47\text{kPa}$，设拉乌尔定律对每相溶剂均适用，并且对水层酯（$x_酯=0.0146$）服从亨利定律，蒸气可视为理想气体。

①计算与两液相平衡的气相组成；

②今有水与乙酸乙酯的气液混合物共 200mol，其中水与酯各 100mol，在37.55℃时达到平衡，已知气相量为 40mol，试计算每个液相的物质的量；

③上述第②题所述系统保持 37.55℃ 时，继续蒸发（不取走蒸气），哪一液相先消失，此气相量与液相量各为多少？

④求水层酯（$x_酯=0.0146$）的亨利常数。

解：① $p_总=p_{H_2O}^*x_{H_2O}+p_酯^*\ x_酯'=6.40(1-0.0146)+15.47\times0.8390=19.286\text{kPa}$

汽相组成

$$y_酯=\frac{p_酯}{p_总}=\frac{15.46\times0.8390}{19.286}=0.6730$$

②对酯进行物料恒算

$100\text{mol}=40\times0.673+n_{水相}\times0.0146+(160-n_{水相})\times0.8390$

得　　$n_{水相}=74.187\text{mol}$

$n_{酯相}=(160-74.187)\text{mol}=85.813\text{mol}$

③酯相先消失

由杠杆规则，$n_{水相}'(0.5-0.0146)=(200-n_{水相}')(0.673-0.5)$

得　　$n_{水相}'=52.55\text{mol}$

$n_{气相}=(200-52.55)\text{mol}=147.45\text{mol}$

④$p_{[illegible]} = 15.47 \times 0.839\text{kPa} = 0.0146k$

$$k = 889\text{kPa}$$

7. A-B 两组分液相部分互溶平衡系统，已知 A(l)与 B(l)在 100kPa 下沸点分别为120℃和100℃，该两组分系统的汽-液平衡相图如图6-36所示。

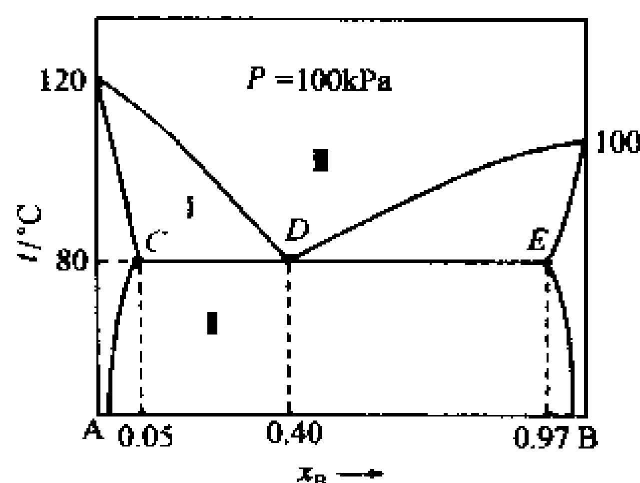


图 6-36　二组分汽液平衡相图

①请将图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ区和 CDE 线所代表的相数；相态和条件自由度数填入下表。

相　　区	相　　数	相　　态	自由度数
Ⅰ			
Ⅱ			
Ⅲ			
CDE			

②若 C 点和 E 点所代表的两个溶液均可视为理想稀溶液，试计算80℃时，纯 A(l)与纯 B(l)的饱和蒸气压，及该两溶液中溶质的亨利常数（溶液的浓度均以摩尔分数表示）。

③计算纯 A 液体的摩尔汽化热（设汽化热与温度无关）。

解：①

相　　区	相　　数	相　　态	条件自由度数
Ⅰ	2	g，l	1
Ⅱ	2	l_1+l_2	1
Ⅲ	1	g	2
CDE	3	$l_1+l_2+D(g)$	0

②a　对 C 点溶液，溶剂为A，溶质为B

故

$$\begin{cases} p_A = p_A^* x_A^C \\ p_A = p_{总}\ y_A^D \end{cases}$$

由图 6-36 可知，$x_A^C = 0.95$；$y_A^D = 0.60$；$p_{总} = 100\text{kPa}$

故

$$p_A^* = \frac{p_{总}\ y_A^D}{x_A} = \frac{100 \times 0.6}{0.95}\text{kPa} = 63.16\text{kPa}$$

对B溶质，有：

$$\begin{cases} p_B = k_{x,B} x_B^C \\ p_B = p_{总}\ y_B^D \end{cases}$$

所以

$$k_{x,B} = \frac{p_{总}\ y_B^D}{x_B^C} = \frac{100 \times 0.40}{0.05}\text{kPa} = 800\text{kPa}$$

b　对 E 点溶液，溶剂为B，溶质为A

同理，解出

$$p_B^* = \frac{40}{0.97}\text{kPa} = 41.24\text{kPa}$$

$$k_{x,A} = \frac{60}{0.03}\text{kPa} = 2000\text{kPa}$$

③由克-克方程：

$$\ln \frac{p_{A2}^*}{p_{A1}^*} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

由图 6-36 可知：$T_1 = (120 + 273.15)\text{K}$ 时，$p_{A1}^* = 100\text{kPa}$

由②计算可知，$T_2 = (80 + 273.15)\text{K}$ 时，$p_{A2}^* = 63.16\text{kPa}$

解出　　$\Delta_{vap}H_m = 13.233\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. A与B可形成理想液态混合物，在80℃时，有A与B构成的理想混合气体，其组成为 y_B，在此温度下，等温压缩到 $p_{总1} = 66.65\text{kPa}$ 时，出现第一滴液滴，其液相组成 $x_{B1} = 0.333$，继续压缩到 $p_{总2} = 75.0\text{kPa}$，刚好全部液化，最后一气泡的组成 $y_{B2} = 0.667$。

①求在80℃时，纯A与纯B的饱和蒸气压与最初的理想混合气体的组成。

②根据以上数据，画出80℃时A与B的压力-组成示意图，并标出各区域的相态与自由度数。

解：①同一温度下，压缩混合气，出现第一液滴时的 y_B，应与混合气全部液化时的 x_B 相等。由分压定律和拉乌尔定律，得：

$$\begin{cases} p_{总1} y_B = p_B^* x_{B1} & (1) \\ p_{总2} y_{B2} = p_B^* x_B & (2) \end{cases}$$

由题设，$x_{B1}=0.333$，$y_{B2}=0.667$，又 $y_B=x_B$ (3)

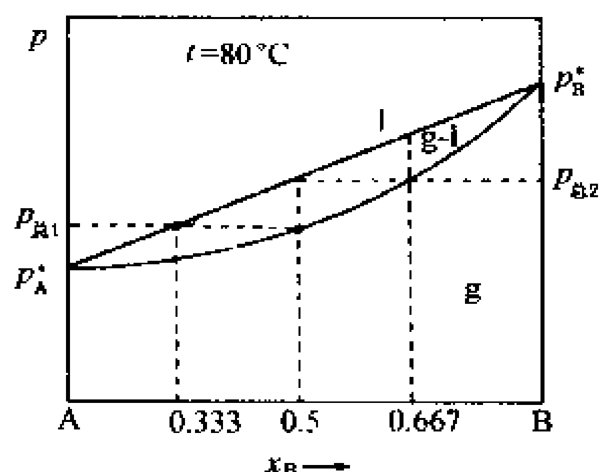


图 6-37 压力-组成示意图

$$\frac{p_B^* \times 0.333}{66.65\text{kPa}} = \frac{75.0 \times 0.667\text{kPa}}{p_B^*}$$

$p_B^* = 100\text{kPa}$

代入式 (1) 得：$y_B=0.5$

由液相，$p_{总1}=p_A^*(1-x_B)+p_B^* x_B$

得 $p_A^*=50.0\text{kPa}$

②如图 6-36。

l 相区，$F=2$

g-l 相区，$F=1$

g 相区，$F=2$

9. A(l)与 B(l)液相完全不互溶系统，在压力为 $p^\ominus$ 条件下其汽-液平衡相图见图 6-38。

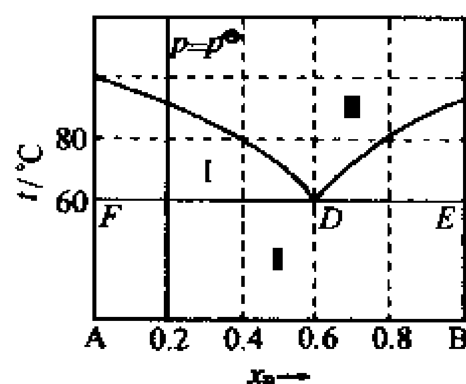


图 6-38 液相完全不互溶系统汽-液平衡相图

①请将图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ区域，*FDE* 线所代表的相数、相态和条件自由度数列表分析；

②求在 60℃ 时，纯 A 液体与纯 B 液体的饱和蒸气压；

③若使 A 与 B 两液体组成的系统在 80℃ 时沸腾（三相共存），此时的外压应为多少？

④纯 A 的汽化热为多少？

解：①

相　区	相　数	相　态	条件自由度数
Ⅰ	2	A(l)+g	1
Ⅱ	2	A(l)+B(l)	1
Ⅲ	1	g	2
CDE	3	A(l)+B(l)+g	0

②$p_A^* = 0.4p^\ominus$　　(60℃)

$p_B^* = 0.6p^\ominus$

③$p^\ominus = p_A^* + 0.4p^\ominus$　　(80℃)

$p_A^* = 0.6p^\ominus$

$p^\ominus = p_B^* + 0.2p^\ominus$

$p_B^* = 0.8p^\ominus$

80℃ 沸腾 $p = 0.6p^\ominus + 0.8p^\ominus = 1.4p^\ominus$

④$\ln \dfrac{0.6p^\ominus}{0.4p^\ominus} = \dfrac{\Delta_{vap}H_m}{8.314}\left(\dfrac{1}{333} - \dfrac{1}{353}\right)$

得 $\Delta_{vap}H_m = 19.813\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

10. 某两种金属 A 与 B 所形成的凝聚系统相图 6-39 如下，但此图未画完整。

①请将此示意图补全；

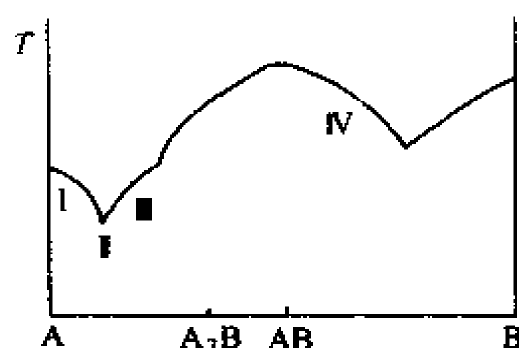


图 6-39　凝聚系统相图

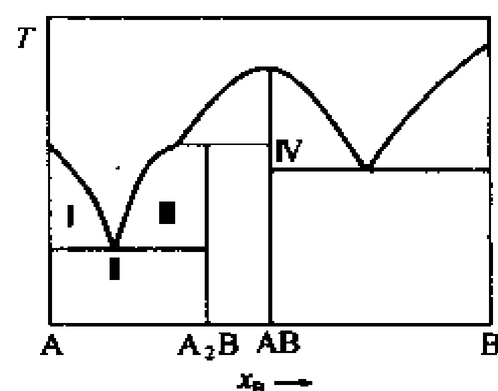


图 6-40　凝聚系统相图答案

②请将图中所标区域的相数、相态和条件自由度数列表分析。

解：①补齐相图如图 6-40 所示：

②列表分析图中所标区域的相数、相态和条件自由度数：

相　区	相　数	相　态	条件自由度数
Ⅰ	2	A(s)+l	1
Ⅱ	2	A(s)+A_2B(s)	1
Ⅲ	2	l+A_2B(s)	1
Ⅳ	2	l+AB(s)	1

11. 已知 CCl_4(l)的蒸气压与温度的关系为 $\ln \dfrac{p}{\text{Pa}} = -\dfrac{3637.1}{T/\text{K}} +$

C，其正常沸点为 350K。100℃时 $SnCl_4(l)$ 的饱和蒸气压 $p_B^* =$ 66.66kPa。若 $CCl_4(l)$ 与 $SnCl_4(l)$ 组成理想液态混合物，在 100kPa 的压力下，加热该液态混合物至 100℃ 时开始沸腾。

①计算 $CCl_4(l)$ 的摩尔汽化热 $\Delta_{vap}H_m^*$ 及正常沸点时的摩尔汽化熵 $\Delta_{vap}S_m^*$；

②绘制此两组分液态混合物在 100℃ 时的蒸气压-组成图（示意图）；

③计算该液态混合物在 100kPa、100℃ 下的平衡液相组成及沸腾时第一个气泡的组成。

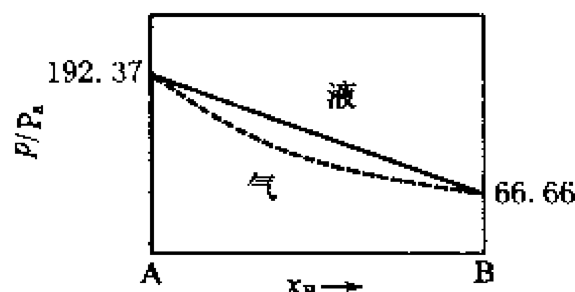


图 6-41　蒸气压-组成图

解：①因为

$$\ln\frac{p}{Pa} = -\frac{3637.1}{T/K} + C \tag{1}$$

$$\ln\frac{p}{Pa} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT} + C \tag{2}$$

比较式（1）和式（2），得

$$\Delta_{vap}H_m = (8.314\times 3637.1)\ kJ \cdot mol^{-1} = 30.239 kJ \cdot mol^{-1}$$

因为是可逆相变，所以：

$$\Delta_{vap}S_m = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T} = \frac{30.239\times 10^3}{350} J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$= 86.397 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

②先求 100℃，$CCl_4(l)$ 的饱和蒸气压 p_A^*

因为
$$\ln 101325/Pa = -\frac{3637.1}{350} + C$$

$$\ln p_A^*/Pa = \frac{\Delta_{vap}H_m}{373} + C$$

两式联立得：$p_A^* = 192.37kPa$

所以由 100℃ 时，$p_A^* = 192.37kPa$，$p_B^* = 66.66kPa$，可绘制蒸气压-组成图，如图 6-41。

③100℃ 时

$$p = p_A^* x_A + p_B^*(1 - x_A) = 100kPa$$

$$x_A=\frac{p-p_B^*}{p_A^*-p_B^*}=\frac{100-66.66}{192.37-66.66}=0.265$$

$$py_A=p_A^*x_A$$

$$y_A=\frac{p_A^*x_A}{p}=\frac{192.37\times0.265}{100}=0.510$$

12. 已知下列反应：



$$FeO(s)+CO(g)=\!=\!=Fe(s)+CO_2(g) \qquad (1)$$



$$Fe_3O_4(s)+CO(g)=\!=\!=3FeO(s)+CO_2(g) \qquad (2)$$

的标准平衡常数分别为 $K_1^\ominus$、$K_2^\ominus$，它们与温度的关系如下：

T/K	$K_1^\ominus$	$K_2^\ominus$
873	0.871	1.15
973	0.678	1.77

设反应的 $\Delta_r C_{p,m}$ 均为零。试求：

①反应（1）和反应（2）的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_{m,1}^\ominus$ 及 $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$；

②在什么温度下，Fe(s)、FeO(s)、Fe_3O_4(s)、CO_2(g)、CO(g)全可共存于平衡系统中；

③上述两反应达平衡后，若温度再上升时，系统中哪些物质可能消失？

解：①由题意 $\Delta_r C_{p,m}=0$，可知：$\Delta_r H_{m,1}^\ominus$，$\Delta_r H_{m,2}^\ominus$ 均与温度无关，可视为常数。

对同一反应，不同温度下的平衡常数可计算出标准摩尔反应焓：

$$\ln\frac{K_{873}^\ominus}{K_{973}^\ominus}=-\frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{R}\left(\frac{1}{873}-\frac{1}{973}\right)$$

对反应（1）：$\ln\frac{0.871}{0.678}=-\frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{8.314}\left(\frac{1}{873}-\frac{1}{973}\right)$

解得：$\Delta_r H_{m,1}^\ominus=17.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\ln\frac{K_{873}^\ominus}{K_{973}^\ominus}=-\frac{\Delta_r H_{m,2}^\ominus}{R}\left(\frac{1}{873}-\frac{1}{973}\right)$$

对反应（2）：$\ln\frac{1.15}{1.77}=-\frac{\Delta_r H_{m,2}^\ominus}{8.314}\left(\frac{1}{873}-\frac{1}{973}\right)$

解得：$\Delta_r H_{m,2}^\ominus=-30.45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

②设两反应平衡共存时温度为 T，且温度为 T 时 $K_1^\ominus=K_2^\ominus$。

由 $\ln K_1^\ominus = \ln K_2^\ominus$ 得：

$$\ln 0.871 - \frac{17.69\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{873}\right) = \ln 1.15 - \frac{-30.45\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{873}\right)$$

解得：$T=754\text{K}$

③反应（1）为吸热反应，反应（2）为放热反应。上述两反应达平衡后，若温度再上升时，系统中 FeO(s)可能消失。

13. 由 HAc 及 C_6H_6 组成的二组分固-液相图如图 6-42：

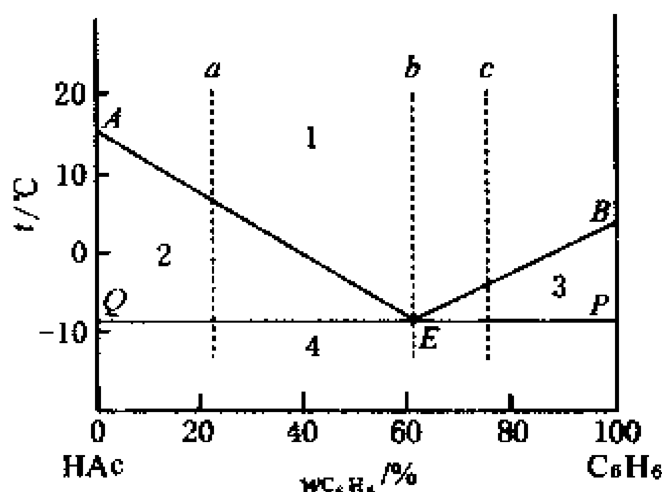


图 6-42　二组分固-液相图

①列表分析各区域所存在的相数、相态和自由度数；

②从图中可以看出最低共熔温度为－8℃，最低共熔混合物的质量分数为含 $C_6H_6$64%，试问将含 $C_6H_6$25%的溶液 100g 由20℃冷却时，首先析出的固体为何物？计算最多能析出这种纯固体多少克？

解：①相图分析列表如下：

相　区	相　数	相　态	自由度数
1	1	l	2
2	2	l+HAc(s)	1
3	2	l+C_6H_6(s)	1
4	2	HAc(s)+C_6H_6(s)	1

②将含 $C_6H_6$25%的溶液 100g 由 20℃冷却时，首先析出的固体 HAc 固体。最多能析出这种纯固体为当冷却到三相线之前，在 Q、E 两点间用杠杆原理计算：

设析出固体 w，由杠杆原理：

$$w(0.25-0)=(100\text{g}-w)(0.64-0.25)$$

解得：$w=60.93g$

14. 由一系列不同组成 Sb-Cd 二组分系统的步冷曲线得到下列数据（温度单位：℃）：

w_{Cd}（质量分数）	0	0.20	0.375	0.475	0.50	0.583	0.70	0.90	1.00
t（开始凝固温度）	-	550	460		419	-	400	—	—
t（全部凝固温度）	630	410	410	410	410	439	295	295	321

①根据上列数据画出 Sb-Cd 系统的平衡相图，列表标出各区域存在的相数、相态和自由度。

②将 1kg 含 Cd0.80（质量分数）的溶液由高温冷却，刚到295℃时，系统中有哪两个相存在，此两相的质量各有若干？

③已知 Cd 的 $\Delta_{fus}H_m^{\ominus}=6.11kJ\cdot mol^{-1}$，求含 Cd0.90（质量分数）、295℃时熔化物中 Cd 的活度系数。

解：①根据上列数据画出 Sb-Cd 系统的平衡相图如下（图 6-43）：

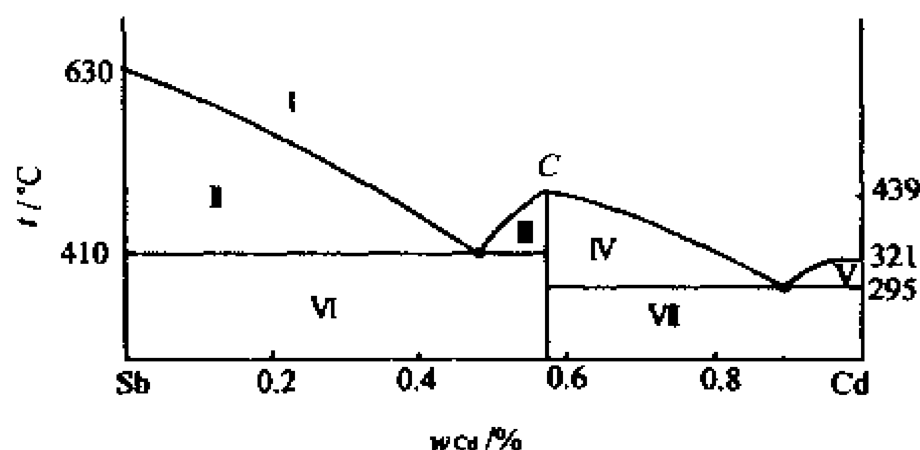


图 6-43 Sb-Cd 系统平衡相图

列表分析相图如下：

相　区	相　数	相　态	自由度数
Ⅰ	1	l	2
Ⅱ	2	l+Sb(s)	1
Ⅲ	2	l+C(s)	1
Ⅳ	2	l+C(s)	1
Ⅴ	2	l+Cd(s)	1
Ⅵ	2	Sb(s)+C(s)	1
Ⅶ	2	C(s)+Cd(s)	1

②刚到 295℃ 时，系统中有化合物C 和溶液 L。

两相的质量可用杠杆原理计算：

设：溶液为 w，化合物 C 为（1kg－w），则：

$$w(0.9-0.8)=(1\text{kg}-w)(0.8-0.583)$$

解得：$w=0.855\text{kg}$

化合物 C 为（1kg－w）＝0.145kg

③由任意浓度凝固点下降公式：

$$\ln a_A=\frac{\Delta_f H_m^*(A)}{R}\left(\frac{1}{T_f^*}-\frac{1}{T_f}\right)$$

$$=\frac{6.00\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{321}-\frac{1}{295}\right)$$

$$=-0.202$$

$$a_A=0.817$$

$$x_A=\frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A}+\frac{w_B}{M_B}}=0.9067$$

$$\gamma=\frac{a_A}{x_A}=\frac{0.817}{0.990}=0.9011$$

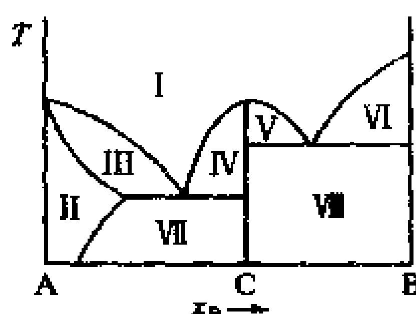


图 6-44　液-固平衡相图

15. 在图 6-44 所示的液-固平衡相图上，标明每一个区域所存在的相数、相态、自由度数，并指出三相线。

解：如下表所示：

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ
相数	1	1	2	2	2	2	2	2
相态	l	α	α+l	l+C(s)	l+C(s)	l+B(s)	α+C(s)	C(s)+B(s)
自由度数	2	2	1	1	1	1	1	1

16. 分析如图 6-45 所示的二组分凝聚系统平衡相图各区域的相数、相态和自由度。

解：结果列表如下：

相　区	相　数	相　态	自由度数
Ⅰ	1	溶液 l	2
Ⅱ	2	l+A(s)	1
Ⅲ	2	l+C(s)	1
Ⅳ	2	A(s)+C(s)	1
Ⅴ	2	l+C(s)	1
Ⅵ	2	C(s)+B(s)	1
Ⅶ	2	l+B(s)	1

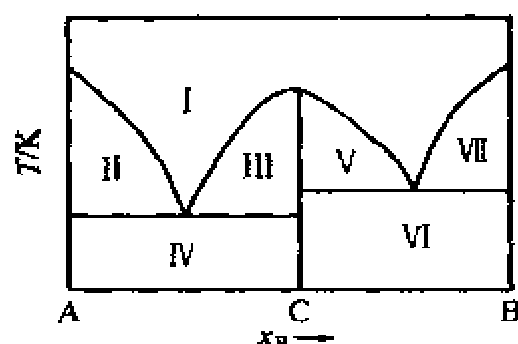


图 6-45　二组分凝聚系统平衡相图

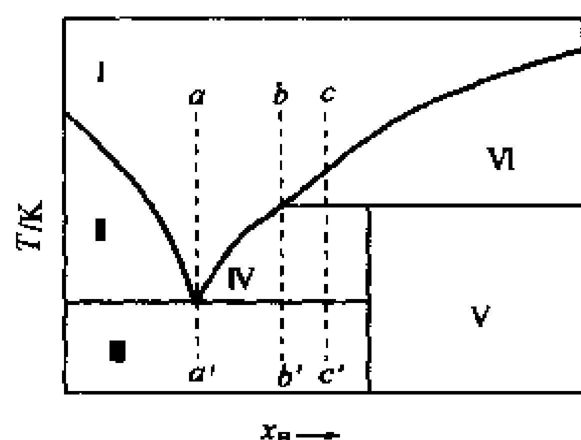


图 6-46　二组分凝聚系统平衡相图

17. 分析如图 6-46 所示的二组分凝聚系统平衡相图各区域的相数、相态和自由度数，并绘制 a-a'、b-b'、c-c' 的步冷曲线。

解：分析结果列表如下：

相　区	相　数	相　态	自由度数
Ⅰ	1	l	2
Ⅱ	2	l+A(s)	1
Ⅲ	2	A(s)+C(s)	1
Ⅳ	2	l+C(s)	1
Ⅴ	2	C(s)+B(s)	1
Ⅵ	2	l+B(s)	1

步冷曲线如图 6-47：

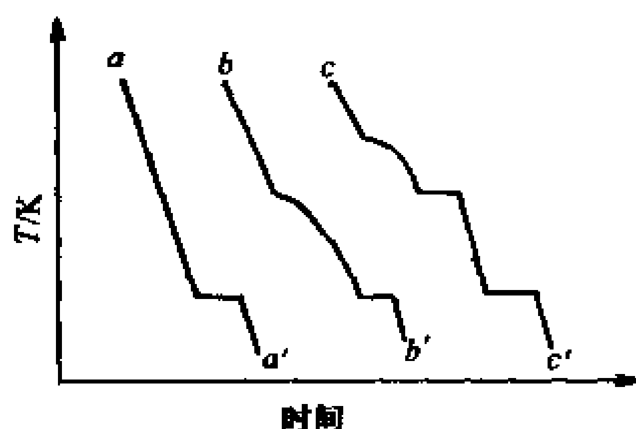


图 6-47　步冷曲线

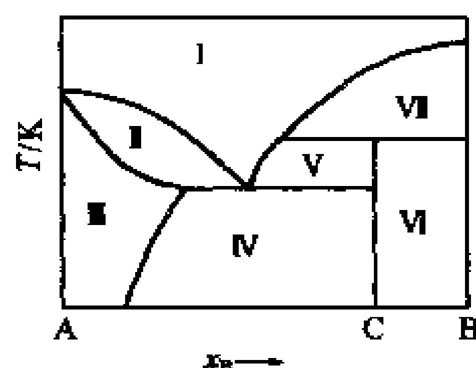


图 6-48　二组分凝聚系统平衡相图

18. 分析如图 6-48 所示的二组分凝聚系统平衡相图各区域的相数、相态和自由度数。

解： 分析结果列表如下：

相区	相数	相态	自由度数
I	1	l	2
II	2	l+α	1
III	1	α	2
IV	2	α+C(s)	1
V	2	l+C(s)	1
VI	2	C(s)+B(s)	1
VII	2	l+B(s)	1

19. 分析如图 6-49 所示的二组分凝聚系统平衡相图各区域的相数、相态和自由度数。

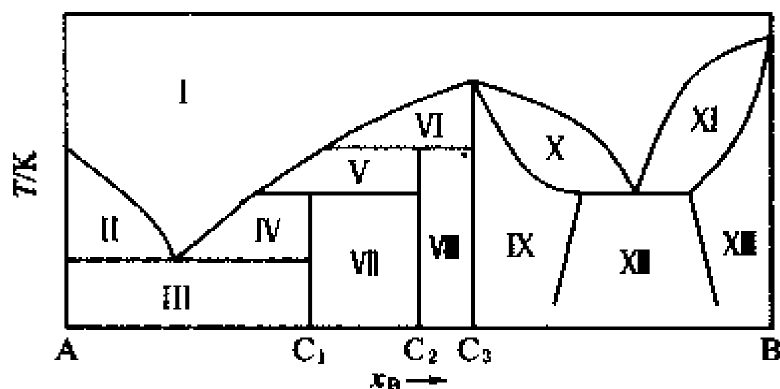


图 6-49 二组分凝聚系统平衡相图

解： 分析结果列表如下：

相区	相数	相态	自由度数
I	1	l	2
II	2	l+A(s)	1
III	2	A(s)+C_1(s)	1
IV	2	l+C_1(s)	1
V	2	l+C_2(s)	1
VI	2	l+C_3(s)	1
VII	2	C_1(s)+C_2(s)	1
VIII	2	C_2(s)+C_3(s)	1
IX	1	α	2
X	2	l+α	1

续表

相　　区	相　　数	相　　态	自由度数
Ⅺ	2	$l+\beta$	1
Ⅻ	2	$\alpha+\beta$	1
XIII	1	β	2

20. 有二元凝聚系统平衡相图如图 6-50 所示。

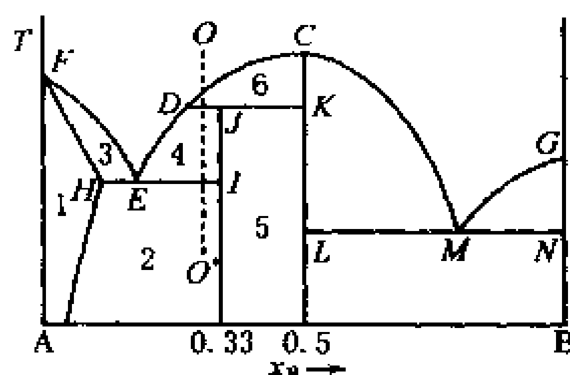


图 6-50　二元凝聚系统相图

已知 A、B 可生成化合物。

①写出 A 与 B 生成稳定化合物和不稳定化合物的组成；

②指出相图上条件自由度为 0 的线＿＿＿＿＿＿；

③根据此二元凝聚系统相图列表分析所标区域的相数、相态及自由度数。

④画出从物系点 $O \rightarrow O'$ 的步冷曲线，并说明冷却过程的相变化。

答：①稳定化合物 AB；不稳定化合物 A_2B。

②自由度数为零的线：*HEI*，*LMN*，*DJK*。

③相图分析列表如下：

区　　域	相　　数	相　　态	自　由　度
1	1	α	2
2	2	$\alpha+A_2B(s)$	1
3	2	$l+\alpha$	1
4	2	$l+A_2B(s)$	1
5	2	$A_2B(s)+AB(s)$	1
6	2	$l+AB(s)$	1

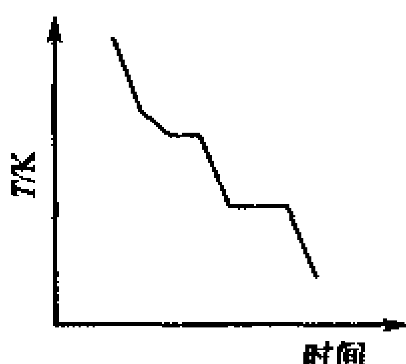


图 6-51　步冷曲线

④冷却过程相态经历如下变化（图 6-51）：

a. 由一相液相析出固相化合物 AB，进入两相区；

b. 由液相和化合物 AB 生成不稳定化合物 A_2B，达到三相平衡；

c. 三相平衡中 AB 消失，进入液相和不稳定化合物 A_2B 两相平衡区；

d. 由液相和不稳定化合物 A_2B 生成固熔体 α，达到三相平衡；

e. 三相平衡中液相消失，进入两相区，即不稳定化合物和固溶体 α。

21. 图 6-52 为 AB 二组分凝聚系统平衡相图，试说明图中相点 O、P、Q、N 的意义，温度 T_1、T_2、T_3、T_4 及图中所示各区域的相数、相态和自由度数。

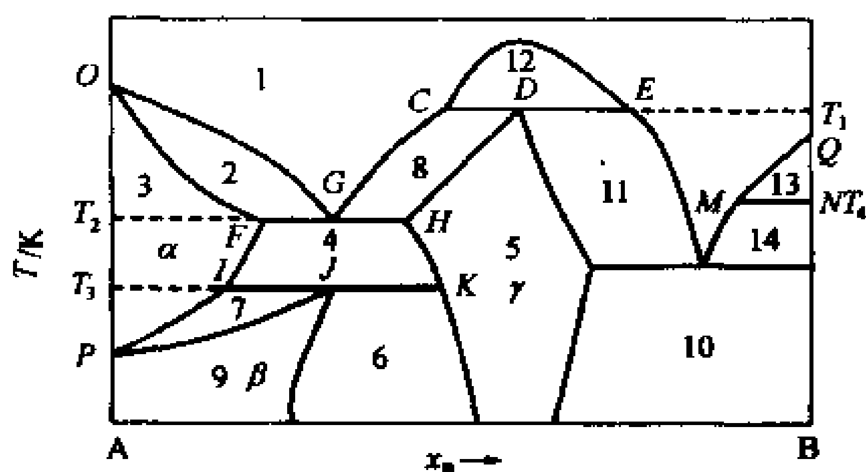


图 6-52　二组分凝聚系统平衡相图

答：O 点为纯 A 的熔点，P 点为纯 A 由 α 相转变为 β 相的转变点，Q 为纯 B 的熔点，N 为纯 B 的两种晶型转变点。

其他分析列表如下：

相　区	相　数	相　态	自由度数
T_1 (*CDE*)	3	$l_1+l_2+\gamma$	0
T_2 (*FGH*)	3	$l+\alpha+\gamma$	0
T_3 (*IJK*)	3	$\alpha+\beta+\gamma$	0
T_4 (*MN*)	3	l+纯 B 的两种晶型	0

续表

相　区	相　数	相　态	自由度数
1	1	l	2
2	2	$l+\alpha$	1
3	1	α	2
4	2	$\alpha+\gamma$	1
5	1	γ	2
6	2	$\beta+\gamma$	1
7	2	$\alpha+\beta$	1
8	2	$l+\gamma$	1
9	1	β	2
10	2	γ+B（s）	1
11	2	$l+\gamma$	1
12	2	l_1+l_2	1
13	2	$l+B_1$（s）	1
14	2	$l+B_2$（s）	1

第七章　电　化　学

基　本　要　求

- 了解电解质溶液的导电机理；理解离子迁移数、表征电解质溶液导电能力的物理量（电导率、摩尔电导率）、电解质活度和离子平均活度系数的概念；了解离子氛的概念和 Debye-Huckel 极限公式。
- 理解原电池电动势与热力学函数的关系；掌握 Nernst 方程及其计算；掌握各种类型电极的特征和电动势测定的主要应用。
- 理解产生电极极化的原因和超电势的概念。

学　习　要　点

一、电解质溶液

1．电解池、原电池和法拉第定律

电解池：利用电能以发生化学反应的装置称为电解池。在电解池中电能转变为化学能。

电极反应：在电极上进行的有电子得失的化学反应称为电极反应。发生氧化反应的电极为阳极；发生还原反应的电极为阴极。电势高的为正极，电势低的为负极。

电池反应：两个电极反应的总结果表示成电池反应。

原电池：利用两极的电极反应以产生电流的装置称为原电池或自发电池。

法拉第定律：对各种不同的电解质溶液，每通过 96485.309C 的电量，在任一电极上发生得失 1mol 电子的电极反应，同时与得失

1mol 电子相对应的任一电极反应的物质亦为 1mol。法拉第常数：$F=96485.309\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$。

2. 离子的迁移数

电迁移：离子在外电场作用下而引起的运动称为电迁移。在外电场的作用下，正离子向阴极迁移，负离子向阳极迁移，由正、负离子共同完成导电的任务。

离子的迁移数：某离子迁移的电量与通过溶液的总电量之比即离子所运载电流的分数，称为该离子的迁移数。

$$t_+=\frac{Q_+}{Q_++Q_-} \qquad t_-=\frac{Q_-}{Q_++Q_-} \tag{7-1}$$

$$t_+=\frac{v_+}{v_++v_-}=\frac{n_+}{n_-+n_+} \quad t_-=\frac{v_-}{v_++v_-}=\frac{n_-}{n_++n_-} \tag{7-2}$$

$$t_++t_-=1 \tag{7-3}$$

式中　t_+为正离子的迁移数；t_-为负离子的迁移数；Q_+为正离子迁移的电量；Q_-为负离子迁移的电量；v_+为正离子的运动速度；v_-为负离子的运动速度；n_+为正离子迁出阳极区的物质的量；n_-为负离子迁出阴极区的物质的量。

3. 电导率和摩尔电导率

电导：导体的导电能力，用 G 表示，均匀导体在均匀电场中的电导与导体截面积 A 成正比，与其长度 l 成反比。

$$G=\frac{\kappa A}{l} \tag{7-4}$$

式中　G 为电导；A 为导体的截面积；l 为电极间距离；κ 为电导率。

电导率：电解质溶液的电导率为两电极极板为单位面积、电极距离为单位长度时溶液的电导。

摩尔电导率：在相距 1m 的两个平行电极之间放置含有 1mol 电解质的溶液，此溶液的电导称为摩尔电导率。

$$\Lambda_m=V_m\kappa \tag{7-5}$$

$$\Lambda_m=\kappa/c \tag{7-6}$$

式中　Λ_m 为摩尔电导率，其单位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$；$V_m$ 为电解质溶液的摩尔体积；c 为电解质溶液的浓度，其单位为 $mol \cdot m^{-3}$。

4. 离子独立运动定律、离子的摩尔电导率与离子的电迁移率

在无限稀释的电解质溶液中，离子运动彼此独立，互不影响，因而每种离子的电导不受其他离子的影响，故电解质的摩尔电导率为正、负离子的摩尔电导率之和。

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty \tag{7-7}$$

此式称为科尔劳施离子独立运动定律。

式中　Λ_m^∞ 为无限稀释摩尔电导率；$\Lambda_{m,+}^\infty$ 为无限稀释时正离子的摩尔电导率；$\Lambda_{m,-}^\infty$ 为无限稀释时负离子的摩尔电导率；ν_+、ν_- 分别为正、负离子的化学计量数。

离子的电迁移率：当电位梯度为 $1V \cdot m^{-1}$ 时，离子的运动速度称为离子的电迁移率。

5. 电导测定的应用

①计算弱电解质的解离度 α 及解离常数 $K_c^\ominus$。

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \tag{7-8}$$

由解离度 α 可求 $K_c^\ominus$。

②计算难溶盐的溶度积。

难溶盐的溶解度：$c = \frac{\kappa}{\Lambda_\infty}$，由溶解度 c 可求难溶盐的溶度积 K_{sp}。

③电导滴定。

6. 电解质离子的平均活度和平均活度系数

整体电解质活度：　$a = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$　(7-9)

电解质溶液的平均活度：

$$a_\pm \overset{\text{def}}{=\!=} (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \tag{7-10}$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \tag{7-11}$$

$$a = a_\pm^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \tag{7-12}$$

$$b_\pm \overset{\text{def}}{=\!=} (b_+^{\nu_+} \cdot b_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \tag{7-13}$$

$$a_\pm = \gamma_\pm (b_\pm / b) \tag{7-14}$$

平均离子活度系数：$\gamma_{\pm} \xlongequal{\text{def}} (\gamma_{+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{-}^{\nu_-})^{1/\nu}$ (7-15)

7. 德拜-许克尔极限公式

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.509|z_{+}z_{-}|\sqrt{I} \tag{7-16}$$

$$I = \frac{1}{2}\sum b_B z_B^2 \tag{7-17}$$

式中 I 为离子强度；b_B 为离子浓度；z_B 为离子电荷数。

二、原电池

1. 可逆电池及韦斯顿标准电池

可逆电池条件：

①电极必须可逆；

②除此之外，电池中所有的其他过程也必须是可逆的。

③可逆电池在工作时，不论是充电或放电，必须电流十分微小，即 $I \to 0$（双液电池必须用盐桥消去液体接界电位）。

2. 原电池热力学

$$\Delta_r G_m = -zFE \tag{7-18}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{7-19}$$

$$Q_{r,m} = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{7-20}$$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{7-21}$$

3. 原电池的基本方程——能斯特方程

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B} \tag{7-22}$$

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus} \tag{7-23}$$

4. 电池电动势标准电动势的测定

原电池电动势：通过电池的电流趋于零的情况下两极之间的电势差。它等于构成电池的各相界面上所产生的电势差的代数和。

$$E = E_{+} - E_{-} \tag{7-24}$$

标准氢电极：氢气的压力 $p = p^{\ominus} = 100\text{kPa}$，溶液中氢离子的活

度 $a_{H^+}=1$ 的氢电极。将标准氢电极作阳极，给定电极作为阴极，组成下列电池

标准氢电极‖给定电极

规定：任意温度下，标准氢电极的电极电势恒定为零。则上述电池的电动势为给定电极的标准电极电势。当任意两电极组成电池时，该电池的标准电池电动势为

$$E^{\ominus}=E_{+}^{\ominus}-E_{-}^{\ominus} \tag{7-25}$$

式中　$E^{\ominus}$ 为标准电池电动势；$E_{+}^{\ominus}$为正极的标准电极电势；$E_{-}^{\ominus}$为负极的标准电极电势。

5. 电极的种类

(1) 第一类电极

①金属阳离子|金属

例如：$Cu^{++}|Cu(s)$；$Zn^{++}|Zn(s)$

②气体电极

例如：$H^+(OH^-)|H_2(g)|Pt$；$H^+(OH^-)|O_2(g)|Pt$

③卤素电极

例如：$Cl^-|Cl_2|Pt$；$Br^-|Br_2|Pt$

(2) 第二类电极

①金属上覆盖一层该金属的难溶盐，然后将它浸入含有该难溶盐的负离子的溶液中而构成。最常见的有甘汞电极和银-氯化银电极。

例如：$Cl^-|AgCl(s)|Ag$；$Br^-|AgBr(s)|Ag$

②金属与该金属难溶氧化物在含有 H^+成 OH^-的溶液中构成。

例如：$OH^-|AgO(s)|Ag$；$OH^-|HgO(s)|Hg$

(3) 第三类电极

氧化还原电极：电极极板 (Pt)插入含有某种离子的不同氧化态的溶液中构成。

例如：Fe^{3+}，$Fe^{2+}|Pt$；Sn^{4+}，$Sn^{2+}|Pt$

6. 浓差电池

由于电极浓差或电解质溶液浓差构成的电池（不含液接电势）。

例如：

①电极浓差：



$Pt|H_2(g,p_1)|H^+(OH^-)|H_2(g,p_2)|Pt$



$Pt|Cl_2(g,p_1)|Cl^-|Cl_2(g,p_2)|Pt$

②电解质溶液浓差：



$Ag|AgNO_3(a_1)\|AgNO_3(a_2)|Ag$



$Pt|Cl_2(g,p)|HCl(a_1)\|HCl(a_2)|Cl_2(g,p)|Pt$

7. 液体接界电势

例如：电池$(-)Pt|H_2(g,p)|HCl(a_1)|HCl\ (a_2)|H_2(g,p)|Pt(+)$

①电池两溶液界面上存在液接电势时电池电动势：

$$E=2t_-\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \tag{7-26}$$

②当电池不存在液体接界电势时电池反应为：



$(-)Pt|H_2(g,p)|HCl(a_1)\|HCl(a_2)|H_2(g,p)|Pt(+)$



$H^+(a_2)\rightarrow H^+(a_1)$

$$E=-\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2}=-\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \tag{7-27}$$

③电池的液体接界电势：

$$E_{液接}=(2t_--1)\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \tag{7-28}$$

三、电解和极化

1. 电解：原电池的逆过程。电解时电池的正极发生氧化反应，电池的负极发生还原反应。

2. 分解电势：在电解过程中，发生电解时所需的最小电势。

3. 极化现象：电极电势与平衡电极电势有明显差别的现象。

4. 超电势：实际的电极电势与平衡电极电势之差称为超电势。

5. 电解时的电极反应：电解反应时，阳极上能够发生氧化的各电极反应中，极化电极电势最低的反应优先进行；阴极上能够发生还原的各电极反应中极化电极电势最高的反应优先进行。

当电解反应可逆地进行时：

$$E(\text{电解})=E(\text{可逆})$$

当电解反应不可逆地进行时：

$$E(\text{电解池})=E(\text{阳,可逆})+\eta(\text{阳})-E(\text{阴,可逆})-\eta(\text{阴})+IR \quad (7\text{-}29)$$

式中　E(电解池)为电解时电流密度为 j 时的电势，随着电流密度增加而增加；E(可逆)为对应的可逆电池电动势；IR 为电池中溶液的内电阻产生的电势降；η 为超电势，$\eta(\text{阴})<0$，$\eta(\text{阳})>0$。

当原电池不可逆放电时：

$$E(\text{原电池})=E(\text{阴,可逆})+\eta(\text{阴})-E(\text{阳,可逆})-\eta(\text{阳})-IR \quad (7\text{-}30)$$

式中　E(原电池)为电流密度为 j 时原电池的电动势，随着电流密度增加而减小；IR 为对原电池消耗电能，扣除加负号；η 为超电势，$\eta(\text{阴})<0$，η (阳)>0。

塔费尔方程：超电势与电流密度之间的关系。

$$|\eta|=a+b\ln|j/[j]| \quad (7\text{-}31)$$

式中　a、b 是两个经验常数；j 为电流密度。

练　习　题

一、思考与讨论

1. 原电池与电解池有何不同，其导电机理有何不同？

2. 影响溶液导电能力的主要因素有哪些？为什么定义了电导率还要定义摩尔电导率，两者有什么关系？

3. 强电解质溶液和弱电解质溶液的 Λ_m 随浓度 c 的变化规律是否相同？为什么？

4. 公式：

①$\Lambda_m=\Lambda_m^\infty-A\sqrt{c}$

②$\Lambda_m=\kappa/c$

③$\alpha=\Lambda_m/\Lambda_m^\infty$

④$\Lambda_m^\infty=\nu_+\Lambda_{m,+}^\infty+\nu_-\Lambda_{m,-}^\infty$

试问上述公式适用于强电解质溶液还是弱电解质溶液？还是两者均适用？是否有浓度范围的限制？

5. 下列说法是否有错误？若有错误试改正之。

①体积为 $1m^3$ 的溶液的电导为电导率；

②浓度为 1mol 的溶液的电导为摩尔电导率。

6. 不同浓度的醋酸溶液的电导率、摩尔电导率和无限稀释摩尔电导率如下：

浓度 /($mol \cdot dm^{-3}$)	电导率	摩尔电导率	无限稀释摩尔电导率	浓度 /($mol \cdot dm^{-3}$)	电导率	摩尔电导率	无限稀释摩尔电导率
1	κ_1	$\Lambda_{m,1}$	$\Lambda_{m,1}^{\infty}$	0.1	κ_3	$\Lambda_{m,3}$	$\Lambda_{m,3}^{\infty}$
0.5	κ_2	$\Lambda_{m,2}$	$\Lambda_{m,2}^{\infty}$	0.05	κ_4	$\Lambda_{m,4}$	$\Lambda_{m,4}^{\infty}$

试问下列关系式是否正确，试说明。

①$\Lambda_{m,1}^{\infty}<\Lambda_{m,2}^{\infty}<\Lambda_{m,3}^{\infty}<\Lambda_{m,4}^{\infty}$

②$\kappa_1=\kappa_2=\kappa_3=\kappa_4$

③$\Lambda_{m,1}^{\infty}=\Lambda_{m,2}^{\infty}=\Lambda_{m,3}^{\infty}=\Lambda_{m,4}^{\infty}$

7. 如何用外推法求无限稀释电解质溶液的摩尔电导率，该方法适合于哪一种电解质。

8. 当电解质溶液的浓度增加时，溶液中的离子数目增加，电导率应该增加，但实际上当溶液的浓度增加到一定程度后，电导率下降，为什么？

9. 举例讨论电导测定在科研及生产实践中的应用。

10. $\Delta_r H_m=-zFE+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

试说明上式各项的物理意义？分别讨论当$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=0$，$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p>0$和$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p<0$时 $\Delta_r H_m$ 与电功的关系。

11. 等温等压反应 $Zn+Cu^{2+}$ —— $Zn^{2+}+Cu$，可通过下述三种方式实现：

①在烧杯中将 Zn 投入 Cu^{2+} 中；

②构成原电池不可逆放电；

③构成原电池可逆放电。

试问上述三种情况下：Q 是否相同？$\Delta_r H_m$ 是否相同？$\Delta_r G_m$ 是否相同？ $\Delta_r S_m$ 如何求得？

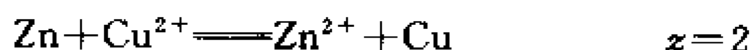
12. 电池电动势 $E=E_+-E_-$，标准电池电动势 $E^\ominus=\frac{RT}{zF}\ln K_a$，电池反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m=-zFE$，试问：

①电池中电解质溶液的浓度是否影响 $E_{电极}$、E、$E^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m$？

②电池反应的得失电子数是否影响 $E_{电极}$、E、$E^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m$？

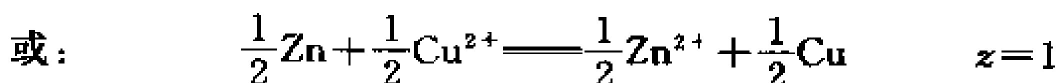
③$E^\ominus$ 是电池反应达平衡时的电动势，对吗？

13. 丹尼尔电池的电池反应可写成：



$$Zn+Cu^{2+}=Zn^{2+}+Cu \qquad z=2$$

或：



$$\frac{1}{2}Zn+\frac{1}{2}Cu^{2+}=\frac{1}{2}Zn^{2+}+\frac{1}{2}Cu \qquad z=1$$

试讨论：①此两反应式所对应的原电池是否相同？

②此两反应式所对应的原电池的电动势是否相同？

③此两反应式所对应的 $\Delta_r G_m$ 是否相同？

14. 请解释，恒温恒压下一可逆电池短路时放出的热量与该电池可逆操作时的热量是否相同？

15. 试讨论用测电解质溶液的电导以及测电池电动势的方法均可得到难溶盐的 K_{sp}。并举例说明。

16. 已知 $E^\ominus\{H^+/H_2(g)\}=0.00V$，$E^\ominus\{Cu^{2+}/Cu(s)\}=0.34V$。

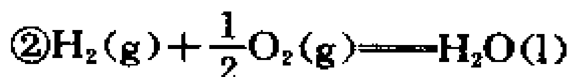
①当氢电极和铜电极组成电池时，氢电极一定是负极吗？

②什么条件下氢电极可以成为正极？

17. 将下列反应设计成原电池：



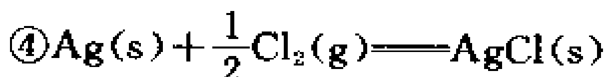
①$H_2O = H^+ + OH^-$



②$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$



③$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$



④$Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g) = AgCl(s)$

18. 甘汞电极为：$Cl^-|Hg_2Cl_2(s)$，Hg，298K 时标准电极电势

$E^{\ominus}\{Cl^-, Hg_2Cl_2(s)/Hg\} = 0.2679V$。甘汞电极又可表示为：$Hg_2^{2+}|Hg$，属于金属-金属离子电极。两电极是否相同？

19. 标准还原电极电势表是以标准氢电极作为阳极，待测电极为阴极而测定得出。试讨论它们的规律性。

20. 讨论电池：$Pt, H_2(g)|H^+(aq)\|OH^-(aq)|H_2(g), Pt$

与电池 $Pt, O_2(g)|H^+(aq)\|OH^-(aq)|O_2(g), Pt$ 是否对应同一电池反应？

21. 讨论电池：$Ag(s)|Ag^+(aq)\|Cl^-(aq)|Cl_2(g), Pt$

与电池：$Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(aq)|Cl_2(g), Pt$ 是否对应同一电池反应？

22. 下列电极可构成浓差电池，从理论上判断，哪一个是正极？

①$Cu|Cu^{2+}(1mol\cdot kg^{-1})$；$Cu|Cu^{2+}(0.01mol\cdot kg^{-1})$；

②$Ag|AgCl, Cl^-(1mol\cdot kg^{-1})$；$Ag|AgCl, Cl^-(0.01mol\cdot kg^{-1})$

23. 测量原电池电动势时，为什么要在通过的电流趋于零条件下进行？否则会有什么不同？

24. 讨论盐桥的作用，及选用盐桥时应注意的问题。

25. 测定电极的极化电势为什么用三电极法，主要解决什么问题？

26. 电解质溶液中含有相同浓度 Fe^{2+}、Ca^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+} 的电解质溶液，若不考虑超电势时，在惰性电极上金属析出的次序如何？

27. 试讨论电池极化产生的原因及电解池与原电池极化的差别。

☆思考与讨论答案

1. 原电池：化学能转变为电能；

电解池：电能转变为化学能。

原电池的负极发生氧化反应，正极发生还原反应；

电解池的负极发生还原反应，正极发生氧化反应。

2. 影响溶液导电能力的主要因素有：

①溶液中离子的数目

②离子的价态

③离子的迁移速率

电导率可以表示溶液的导电能力，但是，当溶液的浓度不同时，如上三个因素随之改变。但定义了摩尔电导率时，虽然溶液的浓度发生变化，电解质的本质发生变化，但是，1mol 电解质无论价态如何，当其全部电离后，都能提高相同数量的电荷，这样离子的数目和价态这两个因素固定了，就容易找到电解质溶液导电能力的规律了。

电导率与摩尔电导率的关系：

$$\Lambda_m=\kappa\frac{1}{c}$$

3. 强电解质溶液的 Λ_m 直接反映溶液中各种离子的迁移速率。因此，迁移速率的变化可解释 Λ_m 随浓度 c 的变化规律。当浓度 c 减小时，溶液中离子间的距离变大，静电引力减小离子迁移速率增加，因而 Λ_m 增加。

弱电解质在溶液中的解离度很小，主要以分子形式存在，离子数目很小。因此离子间的静电引力可以忽略不计，可近似认为离子迁移速率与浓度无关。因此，Λ_m 与溶液中离子数目和所带电荷有关。当溶液浓度变低时，虽然电解质数量不变，但离解度增加，导致离子数目增加。所以，Λ_m 随浓度 c 的减少而增加。

4. ①强电解质溶液，浓度无限稀释。②两者均适用。③弱电解质。④强电解质、弱电解质溶液两者都适用，浓度无限稀释。

5. ①电极距离为 1m，面积为 $1m^2$ 时的电导。②电极距离为 1m，其中含 1mol 电解质溶液的电导。

6. ①错。　②错。　③对。

7. 强电解质。

8. 当电解质溶液的浓度增加时，溶液中的离子数目增加，电导率应该增加，但当溶液的浓度增加到一定程度后，离子氛使离子的运动速度减小，因而电导率下降。

9. 略。

10. $\Delta_r H_m=-zFE+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=W'+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

当$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=0$，$\Delta_r H_m=W'$；

当$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p<0$，$\Delta_r H_m<W'$；

当$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p>0$，$\Delta_r H_m>W'$。

11. 三种反应条件下，Q 不相同，$\Delta_r H_m$ 相同，$\Delta_r G_m$ 相同。

$\Delta_r S_m=\frac{\Delta_r H_m-\Delta_r G_m}{T}$，反应在烧杯中进行，得到 $\Delta_r H_m$；将该反应设计成电

池测其电动势 E，可得到 $\Delta_r G_m = -zFE$。

12. ①影响 $E_{电极}$、E、$\Delta_r G_m$。

②影响 $\Delta_r G_m$。

③不对。$E^{\ominus}$是电池处于标准状态时的电动势。

13. ①相同。②相同。③不相同。

14. 电池恒温恒压下一可逆操作时的热量为 $T\Delta_r S_m$，而电池恒温恒压下一短路（不作电功)时放出的热效应为 $\Delta_r H_m$，等于电池反应的焓变。

15. 例如测定 AgBr 的 K_{sp}。

用电导法测定 AgBr(s)溶液的电导率 κ，查表得 $\Lambda_m^{\infty} \approx \Lambda_m$，即可得：

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_m}, \quad K_{sp} = c^2$$

用电动势法：设计电池 $AgBr(s) \longrightarrow Ag^+ + Cl$



$$Ag|Ag^+(b) \| Br^- (b), AgBr (s)|Ag$$

测电池的电动势 $E^{\ominus}$，$\ln K_{sp} = \frac{zFE^{\ominus}}{RT}$，即可解出 K_{sp}。

16. ①不一定。

②当 $E\{H^+/H_2(g)\} > E\{Cu^{2+}/Cu(s)\}$ 时，由电解质溶液变化可使氢电极为正极。

17. ①$Pt, H_2(g)|H^+(aq) \| OH^-(aq)|H_2(g), Pt$

或 $Pt, O_2(g)|H^-(aq) \| OH^-(aq)|O_2(g), Pt$

②$Pt, H_2(g)|H^+(aq)|O^2(g), Pt$

或 $Pt, H_2(g)|OH^-(aq)|O_2(g), Pt$

③$Ag(s)|Ag^+(aq) \| Cl^-(aq)|Cl_2(g), Pt$

④$Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(aq)|Cl_2(g), Pt$

18. 甘汞电极为：$Cl^-|Hg_2Cl_2(s), Hg$，298K 时标准电极电势 $E^{\ominus}\{Cl^-/Hg_2Cl_2(s)/Hg\} = 0.2679V$。甘汞电极又可表示为：$Hg_2^{2+}|Hg$，看做金属-金属离子电极。但两电极的标准电极电势不相同。它们的差别可用甘汞的溶度积 $K_{sp} = a_{Hg_2^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2$ 来求得。

19. 由标准还原电极电势表可知：氢以上的各电极，标准电极电势为负值，表明它们与标准氢电极组成原电池后，所得电池反应的标准电势为负值，这是由于这些电极是比氢电极更容易发生氧化的电极反应。氢以下的各电极，标准电极电势为正值，表明这些电极是比氢电极更容易发生还原的电极反应。

20. 是。写出电极反应和电池反应即可得出结论。

21. 不是。写出电极反应和电池反应即可得出结论。

22. 根据浓差电池的电池反应是由一种物质由高浓度向低浓度扩散。可推测作正极的电极为：$Cu|Cu^{2+}(1mol/kg^{-1})$



$Ag|AgCl, Cl^{-}(0.01mol/kg^{-1})$

23. 略。

24. 盐桥是由高浓度的电解质溶液组成，盐桥的作用是减小或消除液接电势。选择盐桥时要考虑如下因素：

①盐桥中电解质的正、负离子有差不多相同的迁移数，这样液接电势就会降低到最小。

②盐桥溶液不能与原溶液发生作用。例如：硝酸银溶液不能用氯化钾溶液作盐桥。

25. 略。

26. $E^{\ominus}\{Cu^{2+}|Cu\}=0.34V$　　$E^{\ominus}\{Zn^{2+}|Zn\}=-0.76V$

$E^{\ominus}\{Fe^{2+}|Fe\}=0.44V$　　$E^{\ominus}\{Ca^{2+}|Ca\}=-2.76V$

根据标准电动势值的大小，析出顺序为：



$Fe^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Ca^{2+}$

27. 略。

二、填空题

1. 对离子导体，当温度升高时，导电能力________。(填增加、减小或不变)

2. 用同一电导池分别测定浓度为 $0.01mol \cdot dm^{-3}$ 和 $0.1mol \cdot dm^{-3}$ 的1-1型电解质溶液，其电阻分别为 1000Ω 及 600Ω，则它们的摩尔电导率之比________。

3. 浓度为 b 的 AB 电解质水溶液，其平均浓度 $b_{\pm}=$________，若电解质为 A_2B 型，则平均浓度 $b_{\pm}=$________，若电解质为 AB_3 型，则平均浓度 $b_{\pm}=$________。

4. 已知 298K 时，NH_4Cl，NaOH，NaCl 的无限稀释时的摩尔电导率 Λ_m^{∞} 分别为：1.499×10^{-2}、2.487×10^{-2}、$1.265\times10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。则 $NH_3 \cdot H_2O$ 的无限稀释时的摩尔电导率 $\Lambda_m^{\infty}(NH_3 \cdot H_2O)$ 为________________ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。

5. 当某电解质溶液通过2法拉第电量时，在阴、阳极上各发生

________摩尔的化学反应，若阴、阳离子运动速度相同，阴、阳离子分别向阳阴极迁移________法拉第电量。

6. 用0.5法拉第的电量，可以从$CuSO_4$溶液中沉淀出________ g Cu。

7. 已知$\Lambda_m(MgCl_2)=0.02588S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，则$\Lambda_m\left(\frac{1}{2}MgCl_2\right)=$________。

8. 有一AB_2水溶液，$b=0.002mol\cdot kg^{-1}$，$\gamma_{\pm}=0.83$，则$a_{\pm}=$________。

9. 温度T时，浓度均为$0.01mol\cdot kg^{-1}$的NaCl，$CaCl_2$，$LaCl_3$三种电解质水溶液，离子平均活度系数最小的是________。

10. 正离子的迁移数与负离子迁移数之和即$t_+ + t_-$________1。（填大于、小于或等于）

11. 电池Ag，AgCl(s)|Cl^- ‖ Ag^+|Ag可选用________做盐桥。

12. 电池Pt|O_2(g，p)|$H^+(a_1)$ ‖ $H^+(a_2)$|O_2(g，p)|Pt中电解质溶液的活度a_1________a_2（填<，=或>）。

13. 若用电动势法来测定难溶盐AgCl的溶度积K_{sp}，设计的可逆电池为________。

14. 反应$Cd(s)+2AgCl(s)=CdCl_2(aq)+2Ag(s)$，25℃，101.325kPa下$\Delta_f H_m^{\ominus}(CdCl_2)=-389158J\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(AgCl)=-126654J\cdot mol^{-1}$，将此反应构成原电池，其电池电动势为0.6753V，问：

①上述反应的反应热为________。

②反应在电池中和烧杯中进行时的$\Delta_r H_m$、Q各是________，________。

③使上述反应可逆进行时所做的有用功为________。

15. 电池Ag(s)|$AgNO_3$(aq) ‖ KCl(aq)|Cl_2(g)，Pt的电池反应为________。

16. 铅蓄电池的电池反应为$Pb(s)+PbO_2(s)+4H^++2SO_4^{2-}=2PbSO_4(s)+2H_2O(l)$该电池的阴极电极为

____，阳极电极为________________________。

17. 电解一含 Zn，Cd 和 Ni 的硝酸盐溶液，若 pH=7，它们的活度系数均为 1，浓度均为 $1mol \cdot kg^{-1}$，已知 $E^{\ominus}\{Zn^{2+}/Zn\}=-0.7628V$，$E^{\ominus}\{Cd^{2+}/Cd\}=-0.4026V$，$E^{\ominus}\{Ni^{2+}/Ni\}=-0.2300V$，$\eta_{H_2}=0.80V$，$\eta_{Zn}=\eta_{Cd}=\eta_{Ni}=0$。问：锌、镉和镍的析出顺序为____________________。

18. 已知某电池反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}=a+bT+cT^2$，则该电池反应的电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=$__________________；反应焓变 $\Delta_r H_m^{\ominus}=$__________________。

19. 电池反应：$Cu(s)|Cu(Ac)_2(b=0.1mol \cdot kg^{-1},\ \gamma_{\pm}=1)|AgAc(s),\ Ag(s)$中：

阳极反应：________________________________；

阴极反应：________________________________；

电池反应：________________________________。

20. 已知 $Tl^{+}+e^{-}$——Tl 的电极电势 $E_1=-0.34V$

$Tl^{3+}+3e^{-}$——Tl 的电极电势 $E_2=0.72V$

则反应 $Tl^{3+}+2e^{-}$——Tl^{+}的电极电势 $E_3=$________ V。

21. 由可逆电池的热力学可知：$\Delta_r H_m=-zFE+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，当可逆电池在恒温、恒压下工作时，它与环境热交换是____________________。

22. 已知 298K 时，$Zn+Fe^{2+}$——$Zn^{2+}+Fe$ 的 $E^{\ominus}=0.323V$，则平衡常数为____________________。

23. 电解时，在阴极上首先发生还原作用而放电的是极化后不可逆还原电势最________者。

24. 电极极化产生的原因主要是__________极化和__________极化。

25. 电解时在不考虑极化电势的情况下，在阴极上首先发生还原反应而放电的是标准还原电极电势________________者。

（最大、最小）

26. 当有电流通过原电池或电解池时电极电势偏离平衡而发生极化现象，请画出原电池和电解池的极化曲线示意图。

☆填空题答案

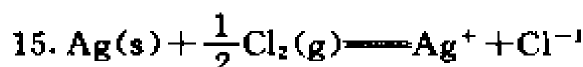
1. 增加 2. 6/1 3. b，$\sqrt[3]{4}\,b$，$\sqrt[4]{27}\,b$ 4. 2.721×10^{-2} 5. 2，1 6. 16 7. $0.01294\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ 8. 2.635×10^{-3} 9. $LaCl_3$ 10. $=1$ 11. NH_4NO_3 或 KNO_3；12. <； 13. $Ag(s)|Ag^+(aq)\|Cl^-(aq)|AgCl(s),Ag(s)$；

14. ①$\Delta_r H_m=-135850\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$； ②在电池中：$\Delta_r H_m=-135850\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$；

$Q_r=T\Delta_r S_m=\Delta_r H_m-\Delta_r G_m=\Delta_r H_m+zFE=-5537.4\mathrm{J}$；

在烧杯中：$\Delta_r H_m=-135850\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$；$Q_r=\Delta_r H_m=-135850\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$；

③$W_r=zFE=130312.6\mathrm{J}$；



15. $Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=\!=\!=Ag^++Cl^{-1}$

16. 阴极 $PbO_2(s)|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(aq)$

阳极 $Pb(s)|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(aq)$

17. Ni—Cd—Zn—H_2

18. $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=-\frac{1}{zF}(b+2cT)$，$\Delta_r H_m^\ominus=a+cT^2$

19. 阳极反应：$Cu(s)\longrightarrow Cu^{2+}(b_+)+2e^-$

阴极反应：$2AgAc(s)+2e^-\longrightarrow 2Ag(s)+2Ac^-(b_-)$

电池反应：$Cu(s)+2AgAc(s)\longrightarrow 2Ag(s)+Cu^{2+}(b_+)+2Ac^-(b_-)$

20. $E_3=\frac{3}{2}\times0.72\mathrm{V}+\frac{1}{2}\times0.34\mathrm{V}=1.25\mathrm{V}$

21. $zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

22. 8.34×10^{10}

23. 大

24. 浓差，电化学

25. 最大

26. 如图 7-1 所示。

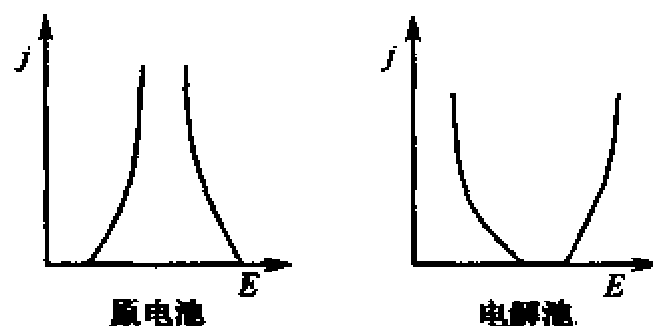


图 7-1 原电池电解池的极化曲线示意图

三、选择题

1. 在 298K 时，无限稀释的水溶液中下列离子的电导率最大的是（　　）。

A. $\frac{1}{2}Ba^{2+}$　B. $\frac{1}{3}La^{3+}$　C. NH_4^+　D. H^+

2. 在298K时，无限稀释的水溶液中，下列离子电导率最大的是（　）。

A. CH_3COO^-　B. NO_3^-　C. OH^-　D. Br^-

3. 电解时，在阳极上首先发生氧化反应而放电的是（　）。

A. 标准还原电极电势最小者

B. 标准还原电极电势最大者

C. 考虑极化后的不可逆还原电极电势最大者

D. 考虑极化后的不可逆还原电极电势最小者

4. 下列各电解质水溶液中，摩尔电导率最大的是（　）。

A. $0.01mol \cdot kg^{-1}$的HCl　B. $0.01mol \cdot kg^{-1}$的NaOH

C. $0.01mol \cdot kg^{-1}$的NaCl　D. $1mol \cdot kg^{-1}$的NaCl

5. 下列各电解质水溶液中，摩尔电导率最小的是（　）。

A. $0.01mol \cdot kg^{-1}$的HCl　B. $0.01mol \cdot kg^{-1}$的NaOH

C. $0.01mol \cdot kg^{-1}$的NaCl　D. $1mol \cdot kg^{-1}$的NaCl

6. AgCl在下列哪个溶液中溶解度增加的最多（　）?

A. $0.1mol \cdot kg^{-1}$的KNO_3　B. $0.1mol \cdot kg^{-1}$的KCl

C. $0.1mol \cdot kg^{-1}$的$Ca(NO_3)_2$　D. 蒸馏水

7. 298K在无限稀释的水溶液中（　）。

A. Na^+离子的迁移数为定值

B. Na^+离子的迁移速率为定值

C. Na^+离子的电迁移率为定值

D. Na^+离子的摩尔电导率定值

8. 下列化合物中，哪几个的无限稀释摩尔电导率可以用Λ_m对$\sqrt{c}$作图外推至$c=0$而求得（　）。

A. NaCl　B. CH_3COOH　C. CH_3COONa　D. HCl

9. 浓度为$0.3mol \cdot kg^{-1}$ A_2B电解质溶液的离子强度为（　）。

A. $0.9mol \cdot kg^{-1}$　B. $0.3mol \cdot kg^{-1}$

C. $0.6mol \cdot kg^{-1}$　D. $1.8mol \cdot kg^{-1}$

10. 在 298.15K 时，0.002mol·kg^{-1}的 HCl 溶液的平均离子活度系数 $(\gamma_\pm)_1$，与 0.002mol·kg^{-1}的 H_2SO_4 溶液的平均离子活度系数 $(\gamma_\pm)_2$ 之间的关系（　　）。

A. $(\gamma_\pm)_1=(\gamma_\pm)_2$　　B. $(\gamma_\pm)_1>(\gamma_\pm)_2$

C. $(\gamma_\pm)_1<(\gamma_\pm)_2$　　D. 无法确定

11. 已知 25℃ 时，$E^\ominus\{Cu^{2+}/Cu(s)\}=0.34V$，$E^\ominus\{Cu^{2+},Cu^+/Pt\}=0.15V$，则 $E^\ominus\{Cu^+/Cu(s)\}$ 为（　　）。

A. 0.19V　B. 0.53V　C. 0.04V　D. 0.27V

12. 温度 T 时电池反应 A+B ══ C+D 所对应的电池的标准电动势为 $E_1^\ominus$，则反应 2C+2D ══ 2A+2B 所对应的电池的标准电动势 $E_2^\ominus$ 是（　　）。

A. $E_2^\ominus=E_1^\ominus$　　B. $E_2^\ominus=-E_1^\ominus$

C. $E_2^\ominus=2E_1^\ominus$　　D. $E_2^\ominus=-2E_1^\ominus$

13. 电池在 T、p 恒定和可逆情况下放电，则其与环境的热交换为（　　）。

A. 一定为零　B. $\Delta_r H_m$　C. $T\Delta_r S_m$　D. 无法确定

14. 电池 $Cu|Cu^{2+}\|Cu^{2+},Cu^+|Pt$ 及 $Cu|Cu^+\|Cu^{2+},Cu^+|Pt$ 的电池反应均可写成 $Cu+Cu^{2+}$ ══ $2Cu^+$，则 298K 时如上两电池的（　　）。

A. $\Delta_r G_m$ 与 $E^\ominus$ 均不相同　　B. $\Delta_r G_m$ 与 $E^\ominus$ 均相同

C. $\Delta_r G_m$ 相同而 $E^\ominus$ 不相同　　D. $\Delta_r G_m$ 不相同而 $E^\ominus$ 相同

15. 已知 298K 时电池 $Pb|Pb^{2+}\|Ag^+|Ag$ 的两极的标准还原电动势分别为 $E^\ominus\{Pb^{2+}/Pb\}=-0.1265V$，$E^\ominus\{Ag^+/Ag\}=0.7994V$，若有 96500C·$mol^{-1}$的电量通过该电池时，则该电池反应的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为（　　）。

A. 89.348kJ·mol^{-1}　　B. 178.70kJ·mol^{-1}

C. −89.348kJ·mol^{-1}　　D. −178.70kJ·mol^{-1}

16. 已知 298K，标准压力下，$E^\ominus\{Cl^-/Cl_2\}=1.36V$，$E^\ominus\{Br_2/Br^-\}=1.07V$，$E^\ominus\{I^-/I_2\}=0.54V$，$E^\ominus\{Fe^{2+}/Fe^{3+}\}=0.77V$。在同样条件下，下列说法哪种是正确的（　　）。

A. 卤素离子中 I^- 能被 Fe^{3+} 所氧化

B. 卤素离子中 Br^- 和 Cl^- 能被 Fe^{3+} 所氧化

C. 卤素离子中都不能被 Fe^{3+} 所氧化

D. 卤素离子中都能被 Fe^{3+} 所氧化

17. 已知 298K 时，电池 Pt，$H_2(g)|H_2SO_4(b)|Ag_2SO_4(s)|Ag$ 的 $E^\ominus=0.6501V$，$E^\ominus\{Ag^+/Ag\}=0.799V$，则 Ag_2SO_4 的活度积 K_{sp} 为（　　）。

A. 3.8×10^{-17}　　B. 2.98×10^{-3}

C. 2.1×10^{-3}　　D. 9.58×10^{-6}

18. 实验测定电池电动势时，采用补偿法，其目的是为了（　　）。

A. 测量时保持回路电流恒定

B. 测量时保持回路电压恒定

C. 测量时回路电流接近于零

D. 测量时回路电压接近于零

19. 通过测定原电池电动势求得 AgBr(s)的溶度积，可设计如下哪一个电池（　　）?

A. $Ag(s)|AgBr(s)|HBr(aq)|Br_2(l)$，Pt

B. $Ag(s)|AgNO_3(aq)\|HBr(aq)|AgBr(s)|Ag(s)$

C. $Ag(s)|AgBr(s)|HBr(aq)\|AgNO_3(aq)|Ag(s)$

D. Pt，$Br_2(l)|HBr(aq)\|AgNO_3(aq)|Ag(s)$

20. 将反应 H^++OH^- ══ $H_2O(l)$ 设计成电池，下列正确的是（　　）。

A. Pt，$H_2(g)|OH^-(aq)\|H^+(aq)|H_2(g)$，Pt

B. Pt，$O_2(g)|OH^-(aq)\|H^+(aq)|O_2(g)$，Pt

C. Pt，$O_2(g)|OH^-(aq)\|H^+(aq)|H_2(g)$，Pt

D. Pt，$H_2(g)|OH^-(aq)\|H^+(aq)|O_2(g)$，Pt

21. 将反应 $H_2(g)+1/2O_2(g)$ ══ $H_2O(l)$ 设计成电池，下列正确的是（　　）。

A. Pt，$H_2(g)|OH^-(aq)|O_2(g)$，Pt

B. Pt，$H_2(g)|H^+(aq)|O_2(g)$，Pt

C. $Pt, O_2(g)|OH^-(aq) \| H^+(aq)|H_2(g), Pt$

D. $Pt, H_2(g)|OH^-(aq) \| H^+(aq)|O_2(g), Pt$

22. 用对消法测定电池电动势的实验中，若发现检流计始终偏向一边，可能的原因是（　　）。

A. 被测电池的温度不均匀　　B. 被测电池的两极接线反了

C. 检流计灵敏度低　　D. 浓度不均匀

23. 已知 298K 时，电池 $Pt, H_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$ 的 $E^\ominus = 0.2225V$，在同温度下 $Ag(s)|AgCl(s)|HCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(s)$ 的 $E^\ominus = 0.0456V$，则电极 $Hg(s)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-$ 在 298K 时的标准还原电极电势为（　　）。

A. $-0.2681V$　　B. $0.2681V$

C. $-0.1769V$　　D. $0.1769V$

24. 设计电池来测定溶液的 pH 值时，最常用的指示电极是玻璃电极，它属于下列哪一类电极（　　）。

A. 第一类电极　　B. 第二类电极

C. 第三类（氧化还原）电极　　D. 氢离子选择性电极

25. 25℃时，电极反应 $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$，标准电极电势 $E^\ominus = 0.68V$，而 $E^\ominus\{OH^-/O_2\} = 0.401V$，则电极反应 $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ 在25℃时的标准电极电势 $E^\ominus$ 为（　　）。

A. 0.122V　　B. 1.778V

C. $-0.122V$　　D. $-0.207V$

26. 298K 时，电池反应：$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$ 所对应的标准电池电动势为 $E_1^\ominus$，反应：$2H_2O(l) = 2H_2(g) + O_2(g)$ 所对应的标准电池电动势为 $E_2^\ominus$，则（　　）。

A. $E_1^\ominus = E_2^\ominus$　　B. $E_1^\ominus = -E_2^\ominus$

C. $E_2^\ominus = -2E_1^\ominus$　　D. $E_2^\ominus = 2E_1^\ominus$

27. 测定电池 $Ag|AgNO_3(aq) \| KCl(aq)|AgCl(s)|Ag$ 的电动势时，组装实验装置时，下列哪一项不能使用（　　）。

A. 电位差计　　B. 标准电池

C. 直流检流计　　D. 饱和氯化钾盐桥

☆选择题答案

1. D	2. C	3. D	4. A	5. D
6. C	7. C，D	8. A，C，D	9. A	10. B
11. B	12. B	13. C	14. C	15. C
16. A	17. D	18. C	19. B	20. A，B
21. A，B	22. B	23. B	24. D	25. A
26. B	27. D			

四、综合应用题

1. 由电导的测定得出 298K 时 AgCl 饱和水溶液的电导率为 $3.41\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$。已知同温度下配制该溶液用的水的电导率为 $1.60\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$。计算：①298K 时 AgCl 的溶解度；②298K 时 AgCl 的 K_{sp}。

解：①$\kappa(\text{溶液})=\kappa(\text{AgCl})+\kappa(\text{水})$

$$\kappa(\text{AgCl})=\kappa(\text{溶液})-\kappa(\text{水})$$

$$=(3.41\times10^{-4}-1.60\times10^{-4})\text{S}\cdot\text{m}^{-1}=1.81\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m(\text{AgCl})\approx\Lambda_m^{\infty}(\text{AgCl})=\Lambda_m^{\infty}(\text{Ag}^+)+\Lambda_m^{\infty}(\text{Cl}^-)$$

$$=138.26\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$c=\frac{\kappa}{\Lambda_m}=\frac{1.81\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}}{138.26\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}}$$

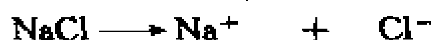
$$=0.01309\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}=1.309\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

②$K_{sp}=\left(\frac{c}{c^{\ominus}}\right)^2=(1.309\times10^{-5})^2=1.713\times10^{-10}$

2. 已知电解质溶液的离子强度 $I=0.24\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。若电解质分别为 NaCl、$\text{Na}_2\text{SO}_4$、$\text{MgSO}_4$，计算各个电解质溶液的质量摩尔浓度 b，并讨论离子强度与电解质价态的关系。

解：由离子强度公式：

$$I=\frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2$$



$$\text{NaCl}\longrightarrow\text{Na}^+\quad+\quad\text{Cl}^-$$

$$b\qquad b_+=b\qquad b_-=b$$

$$0.24\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=\frac{1}{2}(b\times1^2+b\times1^2)$$

$$= \frac{1}{2} \times 2b$$

$$b = 0.24\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$



$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

$$b \qquad b_+ = 2b \quad b_- = b$$

$$0.24\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = \frac{1}{2}[2b \times 1^2 + b(-2)^2]$$

$$= \frac{1}{2} \times 6b = 3b$$

$$b = \frac{0.24}{3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.08\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$



$$MgSO_4 \longrightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$b \qquad b_+ = b \quad b_- = b$$

$$0.24\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = \frac{1}{2}[b \times 2^2 + b(-2)^2]$$

$$= \frac{1}{2} \times 8b = 4b$$

$$b = \frac{0.24}{4}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.06\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

讨论：相同离子强度 I 条件下，电解质的价态越高，质量浓度 b 越小；反之电解质的价态越小，质量浓度越大。相同质量浓度 b 条件下，电解质的价态越高，离子强度 I 越大。

3. 已知温度为 298.15K，CO_2 的分压为 $p^\ominus$ 时与之平衡的水溶液中 CO_2 的浓度为 $3.383\times10^{-2}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$。溶于水中的 CO_2 全部生成 H_2CO_3。

设：H_2CO_3 在水中仅发生一级电离，其标准电离平衡常数 $K_c^\ominus = 4.7\times10^{-7}$。若只考虑 H^+ 与 HCO_3^- 的电导作用，它们在无限稀释时离子的摩尔电导率分别为 349.7×10^{-4} 和 $44.5\times10^{-4}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$。温度为 298.15K 时，有与空气成平衡的蒸馏水，此空气的压力为 $p^\ominus$ 且含有 0.05%（体积分数）的 CO_2。试计算：

①此蒸馏水中的 CO_2 浓度；

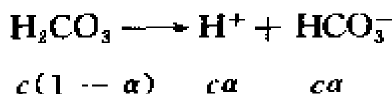
②此蒸馏水的摩尔电导率；

③此蒸馏水的电导率。

解：①根据亨利定律，$p_{CO_2}=k_{c,CO_2}\cdot c_{CO_2}$，将两种溶液的浓度与压力代入

所以$\frac{p_1}{p_2}=\frac{c_1}{c_2}\Rightarrow c_2=\frac{p_2}{p_1}\times c_1=\frac{0.05\%p^\ominus}{p^\ominus}\times c_1=1.691\times10^{-5}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

②H_2CO_3 解离反应如下，设解离度为 α



$$H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
$$c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$$

$$\therefore K_c^\ominus=\frac{(c\alpha/c^\ominus)^2}{c(1-\alpha)/c^\ominus}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot\frac{c}{c^\ominus}=4.7\times10^{-7}\Rightarrow\alpha=0.1534$$

$\Lambda_m^\infty(H_2CO_3)=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(HCO_3^-)=394.2\times10^{-4}\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$

因为 $\alpha=\Lambda_m/\Lambda_m^\infty \quad \therefore\Lambda_m=\alpha\cdot\Lambda_m^\infty=6.047\times10^{-3}\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$

③$\kappa=\Lambda_m\cdot c=6.047\times10^{-3}\times1.691\times10^{-2}\mathrm{S\cdot m^{-1}}=1.022\times10^{-4}\mathrm{S\cdot m^{-1}}$

4. 已知 25℃ 时 AgBr(s)的 $K_{sp}=4.88\times10^{-13}$，$E^\ominus\{Ag^+/Ag\}=0.7996\mathrm{V}$，$E^\ominus\{Br^-/Br\}=1.065\mathrm{V}$，试求25℃时：

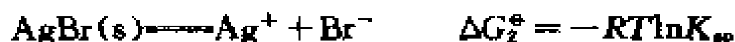
①银-溴化银电极的标准电极电势；

②AgBr(s)的标准摩尔生成吉布斯函数。

解：①由已知条件：



$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad \Delta G_1^\ominus=-FE^\ominus\{Ag^+/Ag\}$$



$$AgBr(s)\longrightarrow Ag^+ + Br^- \qquad \Delta G_2^\ominus=-RT\ln K_{sp}$$



$$AgBr(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Br^- \qquad \Delta G_3^\ominus=-FE^\ominus\{Br^-/AgBr(s),Ag\}$$

$$\Delta G_3^\ominus=\Delta G_1^\ominus+\Delta G_2^\ominus$$

$$E^\ominus\{Br^-/AgBr(s),Ag\}=E^\ominus\{Ag^+/Ag\}+\frac{RT}{F}\ln K_{SP}$$
$$=0.7996\mathrm{V}+\left(\frac{8.314\times298.15}{96500}\ln4.88\times10^{-13}\right)\mathrm{V}$$
$$=0.07129\mathrm{V}$$

②由已知条件：



a. $1/2Br_2(l)+e^-\longrightarrow Br^- \qquad \Delta G_1^\ominus=-FE^\ominus\{Br^-/Br_2\}$



b. $AgBr(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Br^- \qquad \Delta G_2^\ominus=-FE^\ominus\{Br^-/AgBr(s),Ag\}$

c=a－b



$Ag(s)+1/2Br_2(l)\longrightarrow AgBr(s) \qquad \Delta G_3^\ominus=\Delta G_1^\ominus-\Delta G_2^\ominus$

$\Delta_f G_m^\ominus(AgBr(s))=\Delta G_3^\ominus=-FE^\ominus\{Br^-/Br_2\}+FE^\ominus\{Br^-/AgBr(s),Ag\}$

$=-96500(1.065-0.0718)\times10^{-3}\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$= -95.88 kJ \cdot mol^{-1}$

5. 电池：Pt，H_2(100kPa)|HCl(0.1mol · kg^{-1})|Hg_2Cl_2(s)，Hg，Pt 此电池的电动势 E 与 T 的关系表示为：$E = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/K - 2.9 \times 10^{-6} (T/K)^2$ 在18℃条件下求：

①电池反应的熵差；

②可逆条件下的 $Q_{可逆}$；

③若已知 18℃ 时甘汞的生成热为 −261.918kJ · mol^{-1}，求 0.1kg · mol^{-1}HCl 溶液中 HCl 的生成热。

解：①$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

$= 2 \times 96500 \times (1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} \times 291.15) J \cdot K^{-1}$

$= 37.11 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

②$Q_{可逆} = T\Delta_r S_m$

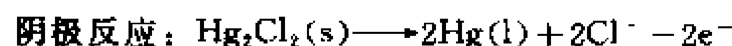
$= 291.15 \times 37.11 J \cdot mol^{-1}$

$= 10810 J \cdot mol^{-1}$

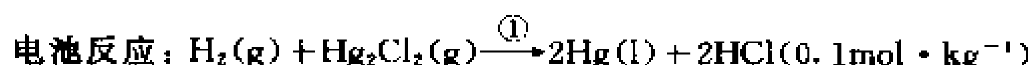
③题中已知的电极反应及电池反应为：



阳极反应：$H_2(g) \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$



阴极反应：$Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^- - 2e^-$



电池反应：$H_2(g) + Hg_2Cl_2(g) \xrightarrow{①} 2Hg(l) + 2HCl(0.1mol \cdot kg^{-1})$



② $H_2(g) + 2Hg(l) + Cl_2(g)$ ③

0.1mol · kg^{-1}HCl 溶液中 HCl 的生成热：$\Delta_f H_m = \frac{\Delta H_3}{2} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{2}$

$\Delta H_2 = -261.918 kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta H_1 = \Delta G_1 + T\Delta S_1$

$= -zFE + Q_{可逆}$

$= [-2 \times 96500 \times (0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 291.15 - 2.9 \times 10^{-6} \times 291.15^2) + 10810] \times 10^{-3} kJ \cdot mol^{-1}$

$= -60.830 kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m = \frac{-261.918 - 60.830}{2} kJ \cdot mol^{-1}$

$= -161.400 kJ \cdot mol^{-1}$

6. 已知电池：Pt，H_2(100kPa)|NaOH(稀水溶液)|Ag_2O(s)，

Ag 25℃时，电动势 $E=1.172V$，$Ag_2O(s)$ 与 Ag 平衡时 O_2 的分压 $p_{O_2}=0.012kPa$，水的饱和蒸气压 $p_{H_2O}=3.16kPa$。

求：①写出电极与电池反应及电池电动势与活度的关系式；

②计算 $H_2O(g)$ 的标准摩尔生成吉布斯函数。

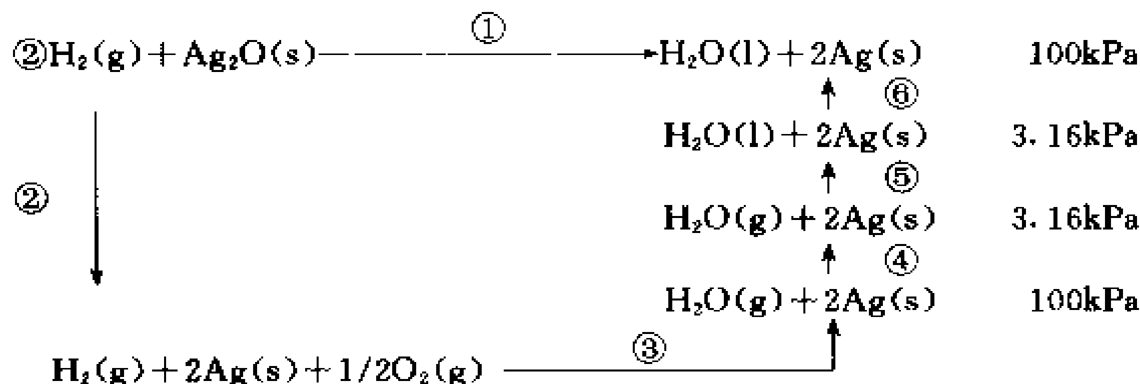
解：①阳极反应：　$H_2(g)+2OH^- \longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

阴极反应：$Ag_2O(s)+H_2O(l)\longrightarrow 2Ag(s)+2OH^- -2e^-$

电池反应：　$H_2(g)+Ag_2O(s)\longrightarrow H_2O(l)+2Ag(s)$

电池电动势与活度的关系式：

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ag}^2 a_{H_2O}}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}\right)a_{Ag_2O}}$$



$\Delta G_1^\ominus=-zFE^\ominus=-2\times96500\times1.172kJ\cdot mol^{-1}=-226.196kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta G_2^\ominus=-RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}=-8.314\times298\ln(0.012/100)^{1/2}kJ\cdot mol^{-1}$

$=11.184kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta G_4^\ominus=RT\ln\frac{p_2}{p_1}=8.314\times298\ln(3.16/100)kJ\cdot mol^{-1}=-8.559kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta G_5^\ominus=0$，$\Delta G_6^\ominus$（忽略）

$\Delta_f G_m^\ominus[H_2O(g)]=\Delta G_3^\ominus=\Delta G_1^\ominus-\Delta G_2^\ominus-\Delta G_4^\ominus$

$=(-226.196-11.184+8.559)kJ\cdot mol^{-1}$

$=-228.814kJ\cdot mol^{-1}$

7. 25℃，可逆电池：Pb，$PbSO_4(s)|H_2SO_4(0.002mol\cdot kg^{-1})|H_2(101.325kPa)$，$Pt$ 的电动势为 0.125V。计算25℃ $PbSO_4$ 溶度积 K_{sp}。已知 25℃时 $Pb^{++}|Pb$ 的标准电极电势为 $-0.1265V$。此 H_2SO_4

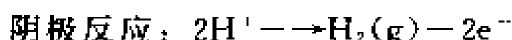
溶液服从德拜-休格尔公式：

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.509|z_+z_-|\sqrt{I}。$$

解：已知电池的电极反应和电池反应：



阳极反应：$Pb(s)+SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4(s)+2e^-$



阴极反应：$2H^+ \longrightarrow H_2(g)-2e^-$



电池反应：$Pb(s)+H_2SO_4(aq) \longrightarrow PbSO_4(s)+H_2(g)$

由德拜休克尔公式计算 H_2SO_4 平均离子活度系数：

$$I = \frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2 = \frac{1}{2}[2b\times 1^2 + b\times(-2)^2]$$

$$= \frac{1}{2}[2\times 0.002\times 1^2 + 0.002\times(-2)^2]\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$= 0.006\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.509|z_+z_-|\sqrt{I}$$

$$= -0.509|2\times 1|\sqrt{0.006}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.834$$

由能斯特方程：

$$E = E_+^{\ominus} - E_-^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{p_{H_2}/p^{\ominus}}{a_{H_2SO_4}} = E_+^{\ominus} - E_-^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{p_{H_2}/p^{\ominus}}{a_{\pm}^3}$$

$$0.125\text{V} = 0 - E_-^{\ominus} - \frac{8.314\times 298}{2\times 96500}\ln\frac{101.325/100}{4\times 0.002^3\times 0.834^3}\text{V}$$

$$E_-^{\ominus} = -0.356\text{V}$$

将电池反应：$PbSO_4(s) = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ 设计成电池



阳极反应：$Pb(s) \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$



阴极反应：$PbSO_4(s) \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-} - 2e^-$



电池反应：$PbSO_4(s) = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$

$$\ln K_{sp} = \frac{zFE^{\ominus}}{RT} = \frac{2\times 96500\times(-0.356+0.1256)}{8.314\times 298} = -17.947$$

$$K_{sp} = 1.6\times 10^{-8}$$

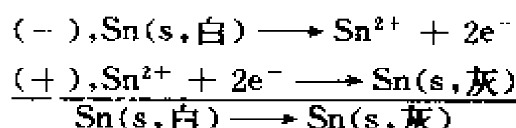
8. 在 101.325kPa 下，白锡与灰锡在 291.15K 时达平衡，从白锡转变为灰锡的相变热为 $-2.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

有下列电池：$Sn(s,白)|SnCl_2(aq)|Sn(s,灰)$

①写出电极反应与电池反应式；

②计算上述电池在 273.15K 和 298.15K 时电池的电动势。

解：①电极反应和电池反应如下：



$$(-), Sn(s,白) \longrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$$
$$(+), Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn(s,灰)$$
$$Sn(s,白) \longrightarrow Sn(s,灰)$$

②298.15K 时，电池反应达平衡，$E=0$

所以 $$\Delta G_{相变}=\Delta H_{相变}-T\Delta S_{相变}=0$$

所以 $$\Delta H_{相变}=T\Delta S_{相变}=zFE\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

可得 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta H_{相变}}{zFE}=\frac{-2.01\times10^3}{2\times96500\times291.15}V\cdot K^{-1}=-3.579\times10^{-5}V\cdot K^{-1}$

近似认为温度系数为常数

$$\int_0^{E_{273.15}}dE=\int_{291.15}^{273.15}(-3.579\times10^{-5})VdT$$

$$E_{273.15}=(-3.579\times10^{-5})(273.15-291.15)V=6.44\times10^{-4}V$$

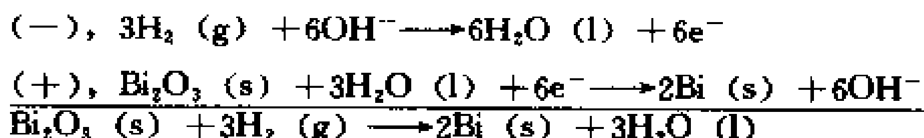
同理：$E_{298.15}=(-3.579\times10^{-5})(298.15-291.15)V=-2.51\times10^{-4}V$。

9. 已知电池：Pt，$H_2(p=100kPa)$|稀 NaOH 水溶液|$Bi_2O_3(s)$，Bi

①写出电极反应和电池反应；

②上述电池在 291.15K 时，$E=384.6mV$，在 283.15K 至 308.15K 之间，温度每升高 1K，E 下降 0.39mV。若在 291.15K，100kPa 下，从元素生成 1mol 水放热 286.86kJ，求 Bi_2O_3 固体在 291.15K 的 $\Delta_f H_m^\ominus$。

解：①电极反应和电池反应如下：



$$(-), 3H_2(g)+6OH^- \longrightarrow 6H_2O(l)+6e^-$$
$$(+), Bi_2O_3(s)+3H_2O(l)+6e^- \longrightarrow 2Bi(s)+6OH^-$$
$$Bi_2O_3(s)+3H_2(g) \longrightarrow 2Bi(s)+3H_2O(l)$$

②由电池反应可知：$\Delta_f H_m^\ominus(Bi_2O_3)=3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O(l))-\Delta_r H_m^\ominus$

由已知条件可知：$E=E^\ominus$，$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=-0.39\times10^{-3}V\cdot K^{-1}$

所以 $$\Delta_r H_m^\ominus=-zFE^\ominus+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$=[-6\times96500\times384.6\times10^{-3}-6\times96500\times0.39\times10^{-3}\times291.15]J\cdot mol^{-1}$$

$$=-288.39\times10^3 J\cdot mol^{-1}$$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(Bi_2O_3)=(-3\times286.86+288.39)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-572.19\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

10. 已知电池反应为：



$$\text{Cd(汞齐)}+Hg_2SO_4(s)=\!=\!=2Hg(l)+Cd^{2+}(a_+)+SO_4^{2-}(a_-)$$

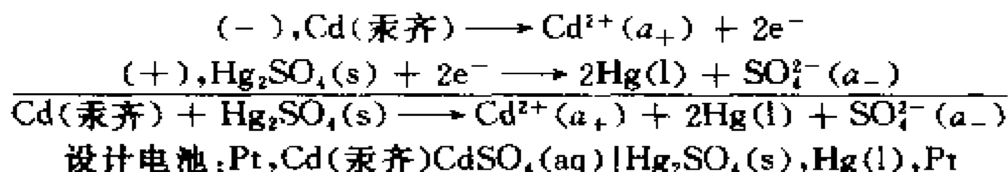
该电池的标准电动势随温度变化的关系为：

$E^{\ominus}=1.01845-4.05\times10^{-5}(T/\text{K}-293.15)-9.5\times10^{-7}(T/\text{K}-293.15)^2+1\times10^{-8}(T/\text{K}-293.15)^3$，$T$ 为温度。

①请将该反应设计为电池。

②计算此反应在 298K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r C_{p,m}$。

解：①所设计的电池如下：



$$(-),\text{Cd(汞齐)}\longrightarrow Cd^{2+}(a_+)+2e^-$$
$$(+),Hg_2SO_4(s)+2e^-\longrightarrow 2Hg(l)+SO_4^{2-}(a_-)$$
$$\text{Cd(汞齐)}+Hg_2SO_4(s)\longrightarrow Cd^{2+}(a_+)+2Hg(l)+SO_4^{2-}(a_-)$$

设计电池：Pt,Cd(汞齐)$CdSO_4(aq)|Hg_2SO_4(s)$,Hg(l),Pt

②$\Delta_r G_m^{\ominus}=-zFE^{\ominus}=-2\times96500\times(1.01845-4.05\times10^{-5}\times5-9.5\times10^{-7}\times5^2+1\times10^{-8}\times5^3)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-196.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

因为 $\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_r G_m^{\ominus}+zFT\left(\dfrac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=-zFE^{\ominus}+zFT\left(\dfrac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p$

所以
$$\Delta_r C_{p,m}=\left(\frac{\partial\Delta_r H_m^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=-zF\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p+zF\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p+zFT\left(\frac{\partial^2 E^{\ominus}}{\partial T^2}\right)_p$$
$$=zFT\left(\frac{\partial^2 E^{\ominus}}{\partial T^2}\right)_p$$
$$=2\times96500\times298\times(-2\times9.5\times10^{-7}+3\times2\times10^{-8}\times5)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=-92.07\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

11. 有可逆电池：$Au(s)|AuI(s)|HI(b)|H_2(g,p^{\ominus})$，Pt

①写出电极反应和电池反应；

②温度为 298K 时，当 HI 的浓度为 $b_1=10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，电池电动势 $E_1=-0.97\text{V}$；

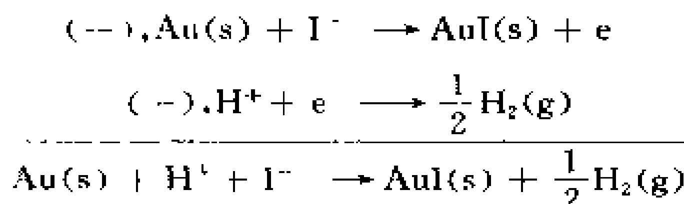
当 HI 的浓度为 $b_2=3.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，电池电动势 $E_1=-0.41\text{V}$；

试计算：HI 溶液浓度为 $3.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时 HI 的离子平均活度系

数 $\gamma_{\pm}$。

已知：HI 溶液浓度为 $10^{-4}\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$时的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm} \approx 1$。

解：①电极反应和电池反应如下：



$$(-):\mathrm{Au(s)} + \mathrm{I^-} \longrightarrow \mathrm{AuI(s)} + \mathrm{e}$$

$$(+):\mathrm{H^+} + \mathrm{e} \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H_2(g)}$$

$$\mathrm{Au(s)} + \mathrm{H^+} + \mathrm{I^-} \longrightarrow \mathrm{AuI(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2(g)}$$

②根据能斯特方程：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{(p_{\mathrm{H_2}}/p^{\ominus})^{1/2} \cdot a_{\mathrm{AgI(s)}}}{a_{\mathrm{Au}} \cdot a_{\mathrm{H^+}} \cdot a_{\mathrm{I^-}}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{\mathrm{HI}}}$$

又知：$a_{\mathrm{HI}} = a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 \cdot (b_{\pm}/b^{\ominus})^2 = (\gamma_{\pm} \cdot b/b^{\ominus})^2 \quad (b_{\pm} = \sqrt{b_+ \cdot b_-} = b)$

所以 $E_1 = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{(\gamma_{\pm,1} \cdot b_1/b^{\ominus})^2}$，$E_2 = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{(\gamma_{\pm,2} \cdot b_2/b^{\ominus})^2}$

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,1} \cdot b_1}{\gamma_{\pm,2} \cdot b_2}\right)^2$$，将数据代入

得：$-0.97 + 0.41 = \frac{8.314 \times 298 \times 2}{96500}\ln\frac{1 \times 10^{-4}}{\gamma_{\pm,2} \times 3.0}$

所以 $\ln\frac{10^{-4}}{\gamma_{\pm,2} \times 3.0} = -10.906$

$\gamma_{\pm,2} = 1.816$

12. 有电池 $\mathrm{Cu(s)}|\mathrm{Cu(Ac)_2}(b = 0.1\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}, \gamma_{\pm} = 1)|\mathrm{AgAc(s)}, \mathrm{Ag(s)}$已知该电池电动势与温度的关系可由下式表示（其中 T 为温度）：

$$E = \{0.327 + 2.0 \times 10^{-4}(T/\mathrm{K} - 298)\}\mathrm{V}$$

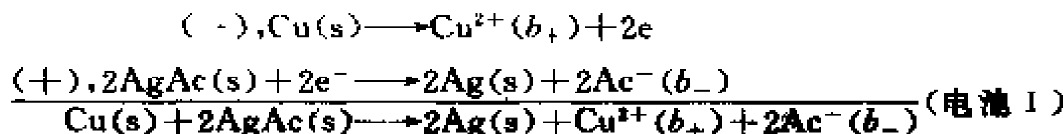
298.15K 时标准电极电势如下：$E^{\ominus}\{\mathrm{Ag^+/Ag}\} = 0.799\mathrm{V}$，$E^{\ominus}\{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}\} = 0.337\mathrm{V}$。

①写出电极与电池反应；

②计算 298K 时该反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$；

③计算 298K 时醋酸银 AgAc(s)的溶度积 K_{sp}。

解：①电池 Ⅰ 的电极反应和电池反应如下：



$$(-):\mathrm{Cu(s)} \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}}(b_+) + 2\mathrm{e}$$

$$(+):2\mathrm{AgAc(s)} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{Ag(s)} + 2\mathrm{Ac^-}(b_-)$$

$$\mathrm{Cu(s)} + 2\mathrm{AgAc(s)} \longrightarrow 2\mathrm{Ag(s)} + \mathrm{Cu^{2+}}(b_+) + 2\mathrm{Ac^-}(b_-) \quad \text{（电池 Ⅰ）}$$

②根据电池反应的热力学：

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2\times 96500\times [0.327+2.0\times 10^{-4}(298-298)]\ J\cdot mol^{-1} = -63.11kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2\times 96500\times 2.0\times 10^{-4} = 38.6J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

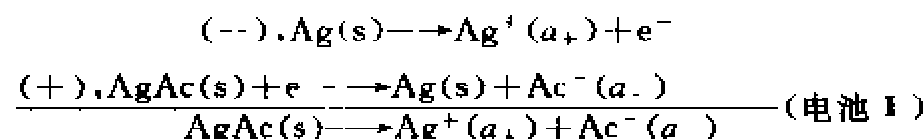
$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-63.11\times 10^3 + 298\times 38.6)\ J\cdot mol^{-1} = -51.607kJ\cdot mol^{-1}$$

③可将反应 $AgAc(s) \longrightarrow Ag^+ + Ac^-$ 设计成如下电池Ⅱ：



$$Ag(s)|Ag^+(a_+)\|Ac^-(a_-)|AgAc(s),Ag(s)$$

电极反应和电池反应如下：



$$(-), Ag(s) \longrightarrow Ag^+(a_+) + e^-$$

$$(+), AgAc(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Ac^-(a_-)$$

$$AgAc(s) \longrightarrow Ag^+(a_+) + Ac^-(a_-) \quad (\text{电池Ⅱ})$$

由此可知，对于电池Ⅱ，$\Delta_r G^{\ominus}_{m,2} = -zFE^{\ominus}_2 = -RT\ln K^{\ominus}_a$ (1)

$$\ln K^{\ominus}_a = \frac{zFE^{\ominus}_2}{RT}, \tag{2}$$

$$E^{\ominus}_2 = E^{\ominus}_+\{Ac^-|AgAc(s),Ag(s)\} - E^{\ominus}_-\{Ag^+|Ag\}$$

而对于电池Ⅰ，

$$E_1 = E^{\ominus}_1 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}\cdot a^2_{Ac^-}\cdot a^2_{Ag}}{a_{Cu}\cdot a^2_{AgAc}} = E^{\ominus}_1 - \frac{RT}{zF}\ln a_{Cu(Ac)_2} \tag{3}$$

$$E^{\ominus}_1 = E^{\ominus}_+\{Ac^-|AgAc(s),Ag(s)\} - E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu),$$

$$a_{Cu(Ac)_2} = a^3_{\pm} = \left(\gamma_{\pm}\sqrt[3]{4}\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^3 = 4\times 0.1^3 \tag{4}$$

将 (4) 代入式 (3)，可得：

$$0.327V = E^{\ominus}_+\{Ac^-/AgAc(s),Ag(s)\} - 0.337V - \frac{8.314\times 298}{2\times 96500}V\cdot\ln 4\times 0.1^3,$$

所以 $E^{\ominus}\{Ac^-/AgAc(s),Ag(s)\} = [0.327+0.337+\frac{8.314\times 298}{2\times 96500}\ln(4\times 0.1^3)]V = 0.593V$ (5)

将式 (5) 代入式 (2)，可得：

$$\ln K^{\ominus}_a = \frac{1\times 96500}{8.314\times 298}\times(0.593-0.799) = -8.02$$

$$K^{\ominus}_a = 3.288\times 10^{-4}$$

13. 有电池 $Zn|ZnSO_4(0.01mol\cdot kg^{-1})|Ag_2SO_4(s),Ag(s)$，在 298K 时，电池电动势 $E=1.559V$。

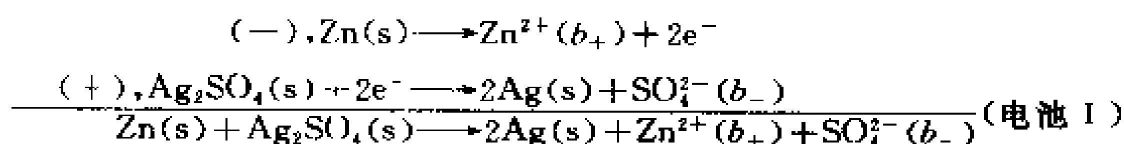
已知此温度下 Ag_2SO_4 的溶度积 $K_{sp}=9.58\times10^{-6}$，$E^\ominus\{Ag^+|Ag\}=0.799V$。

①写出电极反应与电池反应；

②请用德拜-休格尔（Debye Huckel）极限公式［式中常数 $A=0.509(mol\cdot kg^{-1})^{-0.5}$］来计算 $ZnSO_4$ 在此浓度下的离子平均活度系数 $\gamma_\pm$；

③请计算 298K 时，电极 $Zn^{2+}|Zn$ 的标准电极电势。

解：①电池Ⅰ的电极反应和电池反应如下：



$$(-),Zn(s)\longrightarrow Zn^{2+}(b_+)+2e^-$$

$$(+),Ag_2SO_4(s)+2e^-\longrightarrow 2Ag(s)+SO_4^{2-}(b_-)$$

$$Zn(s)+Ag_2SO_4(s)\longrightarrow 2Ag(s)+Zn^{2+}(b_+)+SO_4^{2-}(b_-)\quad(电池Ⅰ)$$

②对于 $ZnSO_4(0.01mol\cdot kg^{-1})$溶液，$b_+=b_-=0.01mol\cdot kg^{-1}$

所以 $I=\frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2=\frac{1}{2}\times(0.01\times2^2+0.01\times2^2)mol\cdot kg^{-1}$

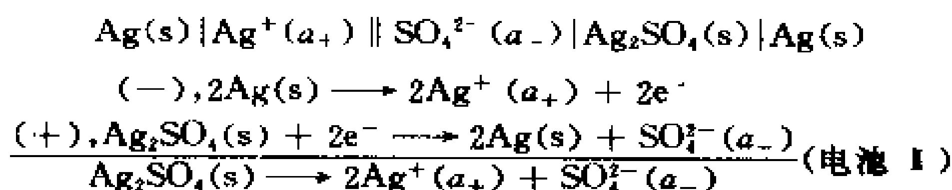
$=0.04mol\cdot kg^{-1}$

$\lg\gamma_\pm=-Az_+|z_-|\sqrt{I}=-0.509\times2\times2\times\sqrt{0.04}=-0.407$

$\gamma_\pm=0.3912$

③可将反应 $Ag_2SO_4(s)\longrightarrow 2Ag^++SO_4^{2-}$设计成如下电池Ⅱ：

$$Ag(s)|Ag^+(a_+)\|SO_4^{2-}(a_-)|Ag_2SO_4(s)|Ag(s)$$



$$(-),2Ag(s)\longrightarrow 2Ag^+(a_+)+2e^-$$

$$(+),Ag_2SO_4(s)+2e^-\longrightarrow 2Ag(s)+SO_4^{2-}(a_-)$$

$$Ag_2SO_4(s)\longrightarrow 2Ag^+(a_+)+SO_4^{2-}(a_-)\quad(电池Ⅱ)$$

所以 $E_2^\ominus=E_+^\ominus-E_-^\ominus=E^\ominus\{SO_4^{2-}|Ag(s),Ag_2SO_4(s)\}-E^\ominus\{Ag^+|Ag\}$

$=\frac{RT}{zF}\ln K_{sp}$

$E^\ominus\{SO_4^{2-}|Ag(s),Ag_2SO_4(s)\}$

$=\left(\frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln9.58\times10^{-6}+0.799\right)V=0.6501V$

对于电池Ⅰ，根据能斯特方程可得：

$E_1=E_1^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln(a_{Zn^{2+}}\cdot a_{SO_4^{2-}})=E_1^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln a_{ZnSO_4}=1.559V$

$E_1^\ominus=E^\ominus\{SO_4^{2-}|Ag_2SO_4(s),Ag(s)\}-E^\ominus\{Zn^{2+}|Zn\}$

所以 $E^{\ominus}\{Zn^{2+}|Zn\}=E^{\ominus}\{SO_4^{2-}|Ag_2SO_4(s),Ag(s)\}-E_1-\frac{RT}{zF}\ln a_{ZnSO_4}$

$=[0.6501-1.559-\frac{8.314\times298}{2\times96500}\ln(0.3912\times0.01)^2]V=-0.7665V$

14. 已知反应 $H_2(g)+HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$,

$\Delta_rG_m^{\ominus}(T)=(-1.957\times10^5+56.90T/K)J\cdot mol^{-1}$

①求此反应的 $\Delta_rH_m^{\ominus}$、$\Delta_rS_m^{\ominus}$、$\Delta_rC_{p,m}$;

②将上述反应设计成电池;

③求 $p(H_2)=0.5p^{\ominus}$ 时，电池在 298.15K 的电动势以及该电池在 298.15K 可逆放电 1F 时，与环境交换的热量。

解：①由 $\Delta_rG_m^{\ominus}(T)=(-1.957\times10^5+56.90T/K)J\cdot mol^{-1}$ 可知：

$\Delta_rS_m^{\ominus}=-\left(\frac{\partial\Delta_rG_m^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=-56.90J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

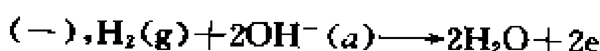
$\Delta_rH_m^{\ominus}=\Delta_rG_m^{\ominus}+T\Delta_rS_m^{\ominus}=-1.957\times10^5J\cdot mol^{-1}$

因为 $\Delta_rH_m^{\ominus}$=常数

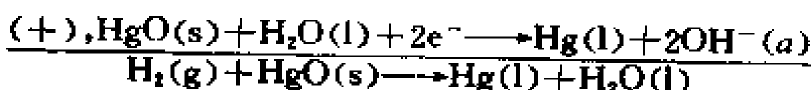
$\Delta_rC_{p,m}=0$

②设计电池：$Pt,H_2(g)|OH^-(a)|HgO(s),Hg(l),Pt$

电极反应和电池反应如下：



$(-),H_2(g)+2OH^-(a)\longrightarrow2H_2O+2e$



$(+),HgO(s)+H_2O(l)+2e^-\longrightarrow Hg(l)+2OH^-(a)$

$H_2(g)+HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$

③由电池反应可知：

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{\frac{p_{H_2}}{p^{\ominus}}}=-\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}}{zF}-\frac{RT}{zF}\ln2=0.917V$$

$\Delta_rS_m=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=zF\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p-R\ln2=\Delta_rS_m^{\ominus}-R\ln2=-62.66J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

由于可逆放电 1F 时，发生 0.5mol 反应

所以 $Q_r=0.5T\Delta_rS_m=[0.5\times298\times(-62.66)]J=-9.341kJ$

15. 已知电池：$Pb(s)|PbSO_4(s)|H_2SO_4(0.01mol\cdot kg^{-1})|H_2(g,100kPa)$，Pt 在 298.15K 时的电动势为 0.1705V。有关物质在 298.15K 的标准摩尔生成吉布斯函数为：

$\Delta_fG_m^{\ominus}\{H_2SO_4(aq)\}=-742.99kJ\cdot mol^{-1}$,

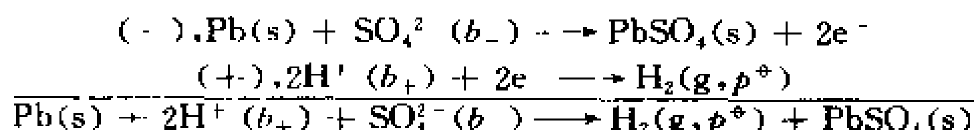
$\Delta_f G_m^\ominus\{PbSO_4(s)\} = -811.24 kJ \cdot mol^{-1}$。

①写出电极反应和电池反应；

②求 298.15K 时的标准电极电势 $E^\ominus\{SO_4^{2-}|PbSO_4(s), Pb(s)\}$；

③求 298.15K 时 H_2SO_4 在浓度为 $0.01 mol \cdot kg^{-1}$ 溶液中的 $a_\pm$ 和 $\gamma_\pm$。

解：①电极反应和电池反应如下：



$$(-), Pb(s) + SO_4^{2-}(b_-) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$$

$$(+), 2H^+(b_+) + 2e^- \longrightarrow H_2(g, p^\ominus)$$

$$Pb(s) + 2H^+(b_+) + SO_4^{2-}(b_-) \longrightarrow H_2(g, p^\ominus) + PbSO_4(s)$$

②根据化学反应热力学

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus\{PbSO_4(s)\} - \Delta_f G_m^\ominus\{H_2SO_4(aq)\}$$

$$= [-811.24 - (-742.99)] kJ \cdot mol^{-1} = -68.25 kJ \cdot mol^{-1}$$

所以 $E^\ominus = -\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \left(-\dfrac{-68.25\times10^3}{2\times96485}\right) V = 0.354V$

$E^\ominus\{SO_4^{2-}|PbSO_4(s), Pb(s)\} = E^\ominus(H^+|H_2) - E^\ominus = -0.354V$

③根据电池反应的能斯特方程

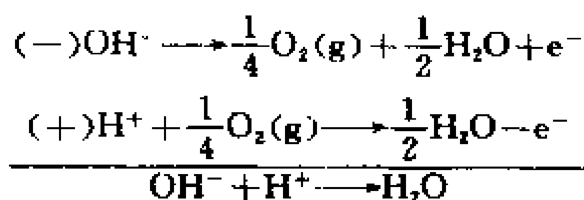
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\frac{p_{H_2}/p^\ominus}{a_{H^+}^2 a_{SO_4^{2-}}} = E^\ominus + \frac{RT}{zF}\ln a_\pm^3$$

解得：$a_\pm = 8.597\times10^{-3}$

$$\gamma_\pm = a_\pm\frac{b^\ominus}{b_\pm} = \frac{8.597\times10^{-3}}{\sqrt[3]{4}\times0.01} = 0.542$$

16. 水电离反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = \{78132 + 61.99t/℃ + 0.3285(t/℃)^2\} J \cdot mol^{-1}$，(0～50℃)。试计算25℃下电池 Pt，$O_2(g)|OH^-(aq)\|H^+(aq)|O_2(g)$，Pt 的 $E^\ominus$、$\left(\dfrac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$ 及 $E^\ominus\{H_2/OH^-\}$。

解：由已知电池反应：



$$(-)OH^- \longrightarrow \frac{1}{4}O_2(g) + \frac{1}{2}H_2O + e^-$$

$$(+)H^+ + \frac{1}{4}O_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2O - e^-$$

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$$

电池反应与水的电离反应相反，因此该电池反应的标准电动势为：

$$E^\ominus = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{1}{96500}(78132 + 61.99\times25 + 0.3285\times25^2) V = 0.8278V$$

$\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{zF}\left(\frac{\partial G^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{96500}(61.99+2\times0.3285\times25)\text{V}=8.126\times10^{-4}\text{J}\cdot$ $\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

反应 $OH^-+H^+ = H_2O$ 可以设计成电池：



$$Pt, H_2(g)|OH^-(aq)\|H^+(aq)|H_2(g), Pt$$

$$E^{\ominus}=E_1^{\ominus}-E_2^{\ominus}$$
$$=0-E^{\ominus}\{H_2, OH^-\}=0.8278\text{V}$$
$$E^{\ominus}\{H_2, OH^-\}=-0.8278\text{V}$$

17. 电池反应：$H_2(g, 100\text{kPa})+Hg_2Cl_2(s)\longrightarrow 2Hg(l)+2HCl(aq)$。

298K 时：当 $b_{HCl}=10.00\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时，$E_1=0.0322\text{V}$，

此时 HCl 的平衡分压 $p_{HCl}=0.4880\text{kPa}$，

当 $b_{HCl}=1.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时，$E_2=0.0399\text{V}$，求此时 HCl 的平衡分压。

解：设当$b_{HCl}=10.00\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时，HCl 的活度为 $a_{HCl,1}$；

$b_{HCl}=1.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时，HCl 的活度为 $a_{HCl,2}$。

则由能斯特方程得：

$$E_1=E_1^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{HCl,1}^2\cdot a_{Hg}^2}{a_{H_2}\cdot a_{Hg_2Cl_2}}=0.0322\text{V} \tag{1}$$

$$E_2=E_1^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{HCl,2}^2\cdot a_{Hg}^2}{a_{H_2}\cdot a_{Hg_2Cl_2}}=0.0399\text{V} \tag{2}$$

由式 (1)、式 (2) 相减得：

$$E_1-E_2=\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{HCl,2}^2}{a_{HCl,1}^2}$$

得：
$$\frac{a_{HCl,2}}{a_{HCl,1}}=6.288\times10^{-7}$$

当气-液达成平衡时： $\mu_{HCl}^{g}=\mu_{HCl}^{l}$

有
$$\mu_{HCl}^{\ominus}+RT\ln\frac{p_{HCl}}{p^{\ominus}}=\mu_{HCl}^{*}+RT\ln a_{HCl}$$

对溶液 1：
$$\mu_{HCl}^{\ominus}+RT\ln\frac{p_{HCl,1}}{p^{\ominus}}=\mu_{HCl}^{*}+RT\ln a_{HCl,1} \tag{3}$$

对溶液 2：
$$\mu_{HCl}^{\ominus}+RT\ln\frac{p_{HCl,2}}{p^{\ominus}}=\mu_{HCl}^{*}+RT\ln a_{HCl,2} \tag{4}$$

式 (3)、式 (4) 相减得： $\frac{p_{HCl,1}}{p_{HCl,2}}=\frac{a_{HCl,1}}{a_{HCl,2}}$

$$p_{HCl,2}=p_{HCl,1}\times\frac{a_{HCl,1}}{a_{HCl,2}}=488.0\times6.288\times10^{-7}\text{Pa}$$

$$=3.069\times10^{-4}\text{Pa}$$

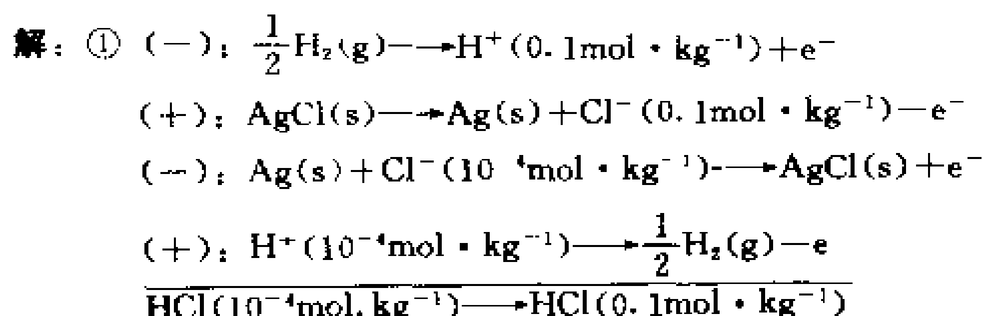
18. 电池：Pt,$H_2(g,p^{\ominus})$|HCl(0.1mol·kg^{-1})|AgCl(s)|Ag—Ag|AgCl(s)|HCl(10^{-4}mol·kg^{-1})|$H_2(g,p^{\ominus})$,Pt

在 25℃ 时，电动势为－0.335V。

①写出电池的总反应方程式；

②计算此电池的 $\Delta_r G_m$；

③假定此反应 $\Delta_r H_m=0$，$\Delta_r C_{p,m}=0$，计算此电池在0℃时的电动势。



解：① (－)：$\frac{1}{2}H_2(g)\longrightarrow H^+(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})+e^-$

(＋)：$AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+Cl^-(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})-e^-$

(－)：$Ag(s)+Cl^-(10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\longrightarrow AgCl(s)+e^-$

(＋)：$H^+(10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\longrightarrow\frac{1}{2}H_2(g)-e$

$HCl(10^{-4}\text{mol.kg}^{-1})\longrightarrow HCl(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$

②$\Delta_r G_m=-zFE=-1\times96500\times(-0.335)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=32.328\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

③$\Delta_r C_{p,m}=0$，$\Delta_r H_m$ 不随温度变化而变化，此反应 $\Delta_r H_m=0$，则有：

$$\Delta_r H_m=-zFE+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=0$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=\frac{zFE}{zFT}=\frac{E}{T}=\frac{-0.335\text{V}}{T}$$

$$dE=-\frac{0.335\text{V}}{T}dT$$

$$\int_{E_{298K}}^{E_{273K}}dE=\int_{298K}^{273K}-\frac{0.335\text{V}}{T}dT$$

$$E_{273K}=E_{298K}-0.335\text{V}\ln\frac{273}{298}=(-0.335+0.02935)\text{V}=-0.3056\text{V}$$

19. 设计一个电池，其中进行下列反应：



$Fe^{2+}(a_2)+Ag^+(a_1)\longrightarrow Ag(s)+Fe^{3+}(a_3)$

①请写出电池表达式，并计算上述电池反应在 298K 时平衡常数 $K^{\ominus}$；

②将过量磨细的银粉加到浓度为 0.04mol·kg^{-1}的 $Fe(NO_3)_3$

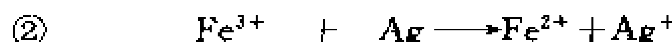
溶液中，当反应达到平衡时，Ag^+的浓度为多少（设活度系数为 1）？已知：

$$E^{\ominus}\{Ag^+|Ag\}=0.7991V, E^{\ominus}\{Fe^{2+}|Fe^{3+}\}=0.771V$$

解：①$(-)|Pt|Fe^{2+}(a_2),Fe^{3+}(a_1)\|Ag^+(a_1)|Ag(s)(+)$

$$\ln K^{\ominus}=\frac{zFE^{\ominus}}{RT}=\frac{1\times96500\times(0.7991-0.771)}{8.314\times298}=1.0945$$

$$K^{\ominus}=2.988$$



② $Fe^{3+} + Ag \longrightarrow Fe^{2+} + Ag^+$

$t=0$ 0.04

$t=t_{平衡}$ $0.04-x$ x x

$$K^{\ominus\prime}=\frac{1}{K^{\ominus}}=\frac{x^2(b^{\ominus})^{-1}}{0.04-x}=\frac{1}{2.988}$$

解得：$x=0.036\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

20. 298K 时，$Ag(s)|Ag_2O(s)|OH^-(aq)|O_2(g)|Pt$ 的标准电池电动势 $E^{\ominus}=0.057V$，Ag_2O（s）的标准生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}=-30.56\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

求：①写出电极反应和电池反应式，并计算 298K 时平衡常数；

②298KAg_2O(s)分解反应的平衡常数；

③Ag_2O(s)在空气中的分解温度(设空气压力 $p=100\text{kPa}$，$x(O_2)=0.21$)。

解：①$(-)Ag(s)+2OH^-\longrightarrow Ag_2O(s)+H_2O+2e^-$

$(+)1/2O_2(g)+H_2O\longrightarrow 2OH^- -2e^-$

电池反应：$Ag(s)+1/2O_2(g)\longrightarrow Ag_2O(s)$

$$\ln K_1^{\ominus}=\frac{zFE^{\ominus}}{RT}=\frac{2\times96500\times0.057}{8.314\times298}=4.440$$

$$K_1^{\ominus}=84.794$$

②Ag_2O(s)的分解反应如下：



$$Ag_2O(s)\longrightarrow 2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

$$K_2^{\ominus}=\frac{1}{K_1^{\ominus}}=\frac{1}{84.794}=0.0118$$

③温度为 T 时分解反应平衡常数 $K_3^{\ominus}=\left(\frac{y_{O_2}p^{\ominus}}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}=(0.21)^{\frac{1}{2}}$；

$$\ln\frac{K_3^{\ominus}}{K_2^{\ominus}}=\frac{-\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)$$

$$\ln\frac{0.4583}{0.0118}=\frac{30.56\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)$$

$$T=424\text{K}$$

21. 298K 时，电池：$Hg|Hg_2Cl_2(s)|KCl(1mol/dm^3)\parallel H^+(pH=?)|Q\cdot HQ|Pt$

已知：

298K 时 $E\{$甘汞 $b=1mol\cdot dm^{-3}\}=0.2799V$，

$E\{Q\cdot HQ\}=(0.6994-0.05915pH)V$。

计算：①当被测溶液的 pH 为何值时，醌氢醌电极为正极；

②当被测溶液的 pH 为何值时，醌氢醌电极为负极。

解：①如上电池的电动势 $E>0$ 时醌氢醌电极为正极：

$E=E_+-E_-=(0.6994-0.05915pH-0.2779)V>0$

即当 $pH<7.1$ 时醌氢醌电极为正极。

②如上电池的电动势 $E<0$ 时醌氢醌电极为负极：

$E=E_+-E_-=(0.6994-0.05915pH-0.2779)V<0$

即当 $pH>7.1$ 时醌氢醌电极为负极。

22. 298K 时，电池 $Pt|H_2(g,p^{\ominus}=100kPa)|HCl(b)|Hg_2Cl_2(s)|Hg$ 的电池电动势与 HCl 溶液的质量摩尔浓度之间的关系如下：

$b\times10^3/(mol\cdot kg^{-1})$	75.08	37.69	18.87	5.04
E/V	0.4119	0.4452	0.4787	0.5437

①写出电极反应和电池反应；

②用外推法求甘汞电极的标准电池电动势；

③计算当 $b=18.8\times10^{-3}mol\cdot kg^{-1}$时 $\gamma_{\pm}=?$

解：①

$$(-)H_2(g)\longrightarrow 2H^++2e^-$$

$$(+)Hg_2Cl_2(s)\longrightarrow 2Hg+2Cl^--2e^-$$

电池反应：$Hg_2Cl_2(s)+H_2(g)\longrightarrow 2Hg+2Cl^-+2H^+$

能斯特方程：

$$E=E_+^{\ominus}-E_-^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln(a_{HCl})^2$$

$$=E_{\pm}^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\gamma_{\pm}\right)^{2}$$

$$=E_{\pm}^{\ominus}-0.05915\lg\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\gamma_{\pm}\right)^{2}$$

$$=E_{\pm}^{\ominus}-0.1183\lg\frac{b}{b^{\ominus}}-0.1183\lg\gamma_{\pm}$$

$$E_{\pm}^{\ominus}=E+0.1183\lg\frac{b}{b^{\ominus}}+0.1183\lg\gamma_{\pm}$$

$$=E+0.1183\lg\frac{b}{b^{\ominus}}+B\sqrt{b}$$

当$\lim\limits_{b\to 0}\gamma_{\pm}=1$

$$E_{\pm}^{\ominus}=\left(E+0.11831\lg\frac{b}{b^{\ominus}}\right)_{b\to 0}$$

用$\left(E+0.11831\lg\frac{b}{b^{\ominus}}\right)$-$\sqrt{b}$作图，当$b\to 0$时，截距为$E_{\pm}^{\ominus}$，即为$E_{甘汞}^{\ominus}$。

$E+0.1183\lg(b/b^{\ominus})$	0.2790	0.2767	0.2747	0.2719
$\sqrt{b}$	0.2747	0.1941	0.1374	0.0709

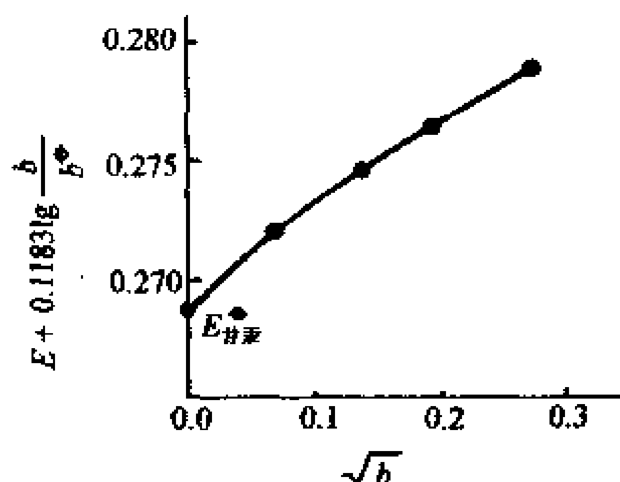


图 7-2　外推法求标准电池电动势

由图 7-2 得 $E^{\ominus}$(甘汞)=0.2686V

③当 $b=18.87\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时 $\gamma_{\pm}$：

$$\lg\gamma_{\pm}=\frac{E_{\pm}^{\ominus}-E-0.1183\lg\frac{b}{b^{\ominus}}}{0.1183}$$

当 $b=18.87\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时，

$E=0.4748\text{V}$

$$\lg\gamma_{+}=\frac{0.2686-0.4748-0.1183\lg 18.87\times10^{-3}}{0.1183}$$

$$=-0.01878$$

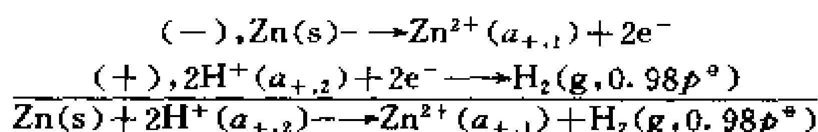
$$\gamma_{\pm}=0.9576$$

23. 298K 时测得电池：$Zn(s)|ZnCl_2(a_1=0.01)|HCl(a_2=0.02)|H_2(0.98p^{\ominus})$，Pt 的电动势 $E_{实验}=0.695V$，已知该电池的液体接界电势 $E_j=-0.03V$。

①写出电极反应与电池反应；

②试求锌电极的标准电极电势。

解：①电极反应和电池反应如下：



$$(-),Zn(s)\longrightarrow Zn^{2+}(a_{+,1})+2e^-$$

$$(+),2H^+(a_{+,2})+2e^-\longrightarrow H_2(g,0.98p^{\ominus})$$

$$Zn(s)+2H^+(a_{+,2})\longrightarrow Zn^{2+}(a_{+,1})+H_2(g,0.98p^{\ominus})$$

②由于实验测得的电动势是电池电动势与液接电势之和

所以 $E_{电池}=E_{实验}-E_j=[0.695-(-0.03)]V=0.725V$

又知 $$E_{电池}=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}\cdot(p_{H_2}/p^{\ominus})}{a^2_{H^+}},$$

$$E^{\ominus}=E^{\ominus}_{+}-E^{\ominus}_{-}$$

$$=-E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)$$

对于 HCl 和 $ZnCl_2$ 溶液，可近似认为 $a_+=a_-=a_\pm$

所以 $a_{Zn^{2+}}=\sqrt[3]{a_{ZnCl_2}}=\sqrt[3]{0.01}$，$a_{H^+}=\sqrt{a_{HCl}}=\sqrt{0.02}$ 代入算式

$$E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=\left\{-0.725-\frac{8.314\times298}{2\times96500}\ln\frac{\sqrt[3]{0.01}\times0.98}{(\sqrt{0.02})^2}\right\}V=-0.7553V$$

24. 298K 时求下列浓差电池的电池电动势（消除了液接电势）。

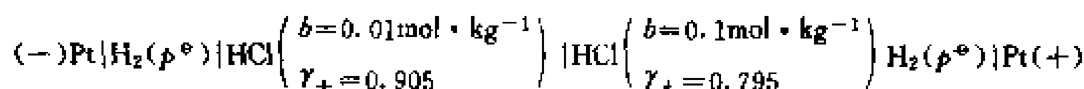


$$(-)Ag|AgNO_3\begin{pmatrix}b=0.01mol\cdot kg^{-1}\\ \gamma_\pm=0.899\end{pmatrix}\|AgNO_3\begin{pmatrix}b=0.1mol\cdot kg^{-1}\\ \gamma_\pm=0.719\end{pmatrix}|Ag(+)$$

解：由公式（7-27）该浓差电池的电动势为：

$$E=-\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2}=-\left[\frac{8.314\times298}{96500}\ln\frac{(0.01\times0.899)}{(0.1\times0.719)}\right]V=0.0534V$$

25. 已知 298K 时下列电池：



$$(-)Pt|H_2(p^{\ominus})|HCl\begin{pmatrix}b=0.01mol\cdot kg^{-1}\\ \gamma_\pm=0.905\end{pmatrix}|HCl\begin{pmatrix}b=0.1mol\cdot kg^{-1}\\ \gamma_\pm=0.795\end{pmatrix}H_2(p^{\ominus})|Pt(+)$$

的电动势 $E=0.0191V$。

①计算在此浓度范围的正、负离子迁移数。

②计算该电池的液接电势。

解：①由公式（7-26）：

$$E=2t_-\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}=2t_-\left[\frac{8.314\times298}{96500}\ln\frac{(0.1\times0.795)}{(0.01\times0.905)}\right]V=0.0191V$$

解得：$t_-=0.171$

$t_+=0.829$

②由公式（7-28）：

$$\begin{aligned}E&=(2t_--1)\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}\\&=(2\times0.171-1)\left[\frac{8.314\times298}{96500}\ln\frac{(0.1\times0.795)}{(0.01\times0.905)}\right]V\\&=-0.0367V\end{aligned}$$

26. 298K 时电解含有 $FeCl_2(b=0.01mol\cdot kg^{-1}, \gamma_\pm=1)$ 和 $CuCl_2(b=0.02mol\cdot kg^{-1}, \gamma_\pm=1)$ 的溶液。若电解过程中不断搅拌溶液，超电势忽略不计。

试问：①何种金属首先析出？

②当第二种金属析出时，第一种金属离子在溶液中的浓度为多少？

解：①

$$\begin{aligned}E\{Cu^{2+}/Cu\}&=E^\ominus\{Cu^{2+}/Cu\}+\frac{RT}{zF}\ln a_{Cu^{2+}}\\&=\left(0.34+\frac{8.314\times298}{2\times96500}\ln0.02\right)V=0.29V\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E\{Fe^{2+}/Fe\}&=E^\ominus\{Fe^{2+}/Fe\}+\frac{RT}{zF}\ln a_{Fe^{2+}}\\&=\left(-0.440+\frac{8.314\times298}{2\times96500}\ln0.01\right)V=-0.499V\end{aligned}$$

因为：$E\{Cu^{2+}/Cu\}>E\{Fe^{2+}/Fe\}$

所以：Cu 先析出。

②第二种离子析出时 Cu^{2+} 的溶度为：

$$\begin{aligned}E^\ominus\{Fe^{2+}/Fe\}&=E^\ominus\{Cu^{2+}/Cu\}+\frac{RT}{zF}\ln a_{Cu^{2+}}\\&=\left(0.34+\frac{8.314\times298}{2\times96500}\ln a_{Cu^{2+}}\right)V=-0.499V\end{aligned}$$

解得：$a_{Cu^{2+}}=4.214\times10^{-19}$

27. 298K，$p^{\ominus}$时，电解一含Zn^{2+}溶液，直至浓度降为1.0×10^{-4} mol·kg^{-1}时，仍不会有$H_2(g)$析出，问溶液的pH应控制在多少为好？已知$H_2(g)$在Zn(s)上的超电势为0.72V，并设此值与溶液的浓度无关，活度系数$\gamma_{\pm}=1$，

$$E^{\ominus}\{Zn^{2+}|Zn\}=-0.7628V。$$

解：Zn^{2+}析出时的电极反应：



$$Zn^{2+}\longrightarrow Zn(s)-2e^-$$

由能斯特方程：

$$E\{Zn^{2+}|Zn\}=E^{\ominus}\{Zn^{2+}|Zn\}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$=\left(-0.7628-\frac{8.314\times298}{2\times96500}\ln\frac{1}{1.0\times10^{-4}}\right)V=-0.8810V$$

氢析出的电极反应：



$$2H^+\longrightarrow H_2(g)-2e^-$$

由能斯特方程：

$$E\{H^+|H_2\}=E^{\ominus}\{H^+|H_2\}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{p_{H_2}/p^{\ominus}}{a^2_{H^+}}$$

$$=\left(0-\frac{8.314\times298}{2\times96500}\ln\frac{1}{a^2_{H^+}}\right)V$$

$$=(-0.5915pH)V$$

pH值应控制：

$$E\{Zn^{2+}|Zn\}>E\{H^+|H_2\}-\eta$$

$$-0.8810>-0.5915pH-0.72$$

$$pH>2.72$$

28. 在1mol·kg^{-1} $CuSO_4$及0.02mol·kg^{-1} H_2SO_4的混合液中，使铜镀到Pt电极上。若H_2在Cu上的超电势为0.23V，H_2和Cu在Pt上的超电势为零，设Cu^{2+}和H^+的平均离子活度系数为1。问当外加电压增加到有H_2在电极上析出时，溶液中所剩余的Cu^{2+}的溶度为多少？

解：由已知条件可知，Cu^{2+}首先在Pt电极上析出。当电极上有Cu析出，同时逸出H_2时，两者析出电势相等。则有：

$$E^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^{+}}-\eta$$

$$0.337\text{V}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{b_{Cu^{2+}}}{b^{\ominus}}=\frac{RT}{F}\ln 0.04\quad 0.23\text{V}$$

$$b_{Cu^{2+}}=1.05\times 10^{-22}$$

第八章　统计热力学初步

基　本　要　求

- 了解独立子系统的微观状态、能量分布和宏观状态间的关系。
- 了解统计热力学的基本假设；理解 Boltzmann 能量分布及其适用条件。
- 理解配分函数的定义、物理意义和析因子性质；掌握双原子分子平动、转动和振动配分函数的计算。
- 理解独立子系统的能量、熵与配分函数的关系。
- 掌握理想气体的内能（热力学能）、热容和标准熵的统计热力学计算方法。
- 了解理想气体反应平衡常数的统计热力学计算方法。

学　习　要　点

1．分子的平动运动

（1）分子平动运动的模型为三维自由平动子。

（2）三维自由平动子的平动能级公式为：

$$\varepsilon_{t,i}=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

平动量子数 n_x，n_y 及 n_z 可分别取 1，2，3…等正整数，三维平动运动能级的简并度由 n_x，n_y，n_z 的排列组合方式数来确定。

2．双原子分子的转动运动

（1）双原子分子的转动运动模型为线性刚性转子。

（2）线性刚性转子的能级公式为：

$$\varepsilon_{r,i}=\frac{h^2}{8\pi^2 I}j(j+1)$$

转动量子数 $j=0$，1，2，3…等正整数

转动能级简并度 $g_{r,i}=2j+1$

转动惯量 $I=\mu r^2$　　折合质量 $\mu=\dfrac{m_1m_2}{m_1+m_2}$

3. 双原子分子的振动运动

(1) 双原子分子的振动运动模型为一维简谐振子的振动。

(2) 一维简谐振子的振动能级公式为：

$$\varepsilon_{v,i}=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu$$

振动量子数 $v=0$，1，2，3…等正整数

一维简谐振子的能级简并度 $g_{v,i}=1$

4. 在 (N, E, V) 一定的系统中，某种能级分布 D 的微观状态数 W_D 与总微观状态数 Ω。在两式成立的条件下：

$$\begin{cases}\sum\limits_{i\text{能级}} n_i=N\\ \sum\limits_{i\text{能级}} n_i\,\varepsilon_i=E\end{cases}$$

定域子系统：$W_{D(\text{定})}=N!\prod\limits_i\dfrac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

离域子系统：当 $g_i\gg n_i$ 时，$W_{D(\text{离})}=\prod\limits_i\dfrac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

总微观状态数：$\Omega=\sum\limits_{D=1}^{k}W_D$

5. Boltzmann 分布定律

在 (N, E, V) 确定的系统中，最概然分布在第 i 能级 ε_i 上的粒子的数目 n_i^* 为：$n_i^*=\dfrac{N}{\sum g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}}g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}$，$i=1$，2，3…正整数

或　　　　$n_i^*=\dfrac{N}{q}g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}$

任意两能级 i，l 上最概然分布的粒子数目之比为：

$$\frac{n_i^*}{n_l^*}=\frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_l e^{-\varepsilon_l/kT}}$$

6. 粒子的配分函数 q 定义为：

$$q=\sum_{i\text{能级}} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad \text{或} \quad q=\sum_{j\text{量子态}} e^{-\varepsilon_j/kT}$$

ε_j——量子态 j 的能量。

粒子各种运动的配分函数为：

平动配分函数 $\quad q_{tr}=\sum_{i\text{能级}} g_{tr,i} e^{-\varepsilon_{tr,i}/kT}$

转动配分函数 $\quad q_r=\sum_{i\text{能级}} g_{r,i} e^{-\varepsilon_{r,i}/kT}$

振动配分函数 $\quad q_v=\sum_{i\text{能级}} g_{v,i} e^{-\varepsilon_{v,i}/kT}$

电子配分函数 $\quad q_e=\sum_{i\text{能级}} g_{e,i} e^{-\varepsilon_{e,i}/kT}$

核配分函数 $\quad q_n=\sum_{i\text{能级}} g_{n,i} e^{-\varepsilon_{n,i}/kT}$

7. 能量基点的两种选择与配分函数的关系

(1) 基态的能量规定为 ε_0

第 i 能级的能量为 ε_i

配分函数为 $\quad q=\sum_{i\text{能级}} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$

(2) 基态的能量规定为零（$\varepsilon_0^0=\varepsilon_0-\varepsilon_0=0$）

第 i 能级的能量为 $\quad \varepsilon_i^0=\varepsilon_i-\varepsilon_0$

配分函数表示为 $\quad q^0=\sum_{i\text{能级}} g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT}$

(3) q^0 与 q 之间的关系为 $\quad q^0=qe^{\varepsilon_0/kT}$

8. 粒子各种运动的配分函数

平动配分函数 $\quad q_{tr}=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V\approx q_{tr}^0$

双原子分子的转动配分函数

$q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}=\frac{T}{\sigma\Theta_r}=q_r^0$，转动特征温度 $\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$

式中　对称数 σ：同核双原子分子 $\sigma=2$，异核双原子 $\sigma=1$。

双原子分子的振动配分函数

$$q_v = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}, \quad q_v^0 = \frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}}$$

一维简谐振子的振动特征温度 $\Theta_v = \dfrac{h\nu}{k}$

电子运动的配分函数　$q_e^0 = g_{e,0}$

核运动的配分函数　$q_n^0 = g_{n,0}$

9. 系统热力学函数的统计热力学关系式

表 8-1　热力学函数的统计热力学关系式

函数 ＼ 系统		定域子系统	离域子系统
热力学第一定律的函数	热力学能（内能）U	$NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$	$NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$
	焓 H	$NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$	$NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$
热力学第二定律的函数	熵 S	$k\ln q^N + \frac{U}{T}$	$k\ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}$
	Helmholtz 自由能 A	$-kT\ln q^N$	$-kT\ln \frac{q^N}{N!}$
	Gibbs 自由能 G	$-kT\ln q^N + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$	$-kT\ln \frac{q^N}{N!} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$

注：1. 由热力学第一定律引出的系统热力学函数（U，H）的统计热力学表示式离域子系统与定域子系统完全相同。

2. 由热力学第二定律引出的系统热力学函数（S，G，A）的统计热力学表示式在离域子系统中注意有“等同性修正因子 $1/N!$”项。

10. 能量基点的两种选择对热力学函数值的影响

表 8-2　离域子系统函数值与能级基态之关系

函　数	基态能量规定为零 $\varepsilon_0^0 = \varepsilon_0 - \varepsilon_0$	基态能量规定为 ε_0
热力学能（内能）U	$U^0 = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_V$	$U = U^0 + U_0$
熵 S	$S^0 = k\ln\frac{(q^0)^N}{N!} + \frac{U^0}{T}$	$S = S^0$
Helmholtz 自由能 A	$A^0 = -kT\ln\frac{(q^0)^N}{N!}$	$A = A^0 + U_0$

续表

函　数	基态能量规定为零 $\varepsilon_0^0=\varepsilon_0-\varepsilon_0$	基态能量规定为 ε_0
Gibbs 自由能 G	$G^0=-kT\ln\frac{(q^0)^N}{N!}+NkTV\left(\frac{\partial\ln(q^0)^N}{\partial V}\right)_T$	$G=G^0+U_0$
焓 H	$H^0=NkT^2\left(\frac{\partial\ln(q^0)^N}{\partial T}\right)_V+NkTV\left(\frac{\partial\ln(q^0)^N}{\partial V}\right)_T$	$H=H^0+U_0$

注：1. 仅能量函数（U，H，A，G）的值与能级基态能量的选择有关。

2. U_0 为该系统 0K 时的热力学能值（$U_0=N\varepsilon_0$）。

11. 理想气体的热力学性质

(1) 理想气体的内能和热容

单原子分子 $U_m=\frac{3}{2}RT$，$C_{v,m}=\frac{3}{2}R$

双原子分子 $U_m=\frac{5}{2}RT$，$C_{v,m}=\frac{5}{2}R$

(2) 理想气体的统计熵（光谱熵）——以双原子分子为例

对于一般的物理化学过程：

$$S_{stat,m}=S_{tr,m}+S_{r,m}+S_{v,m}$$

其中

平动熵 $$S_{tr,m}=R\left[\frac{3}{2}\ln(M/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})+\frac{5}{2}\ln(T/\text{K})-\ln(p/\text{Pa})+20.723\right]$$

转动熵 $$S_{r,m}=R[\ln(T/\Theta_r\sigma)+1]$$

振动熵 $$S_{v,m}=R\left[\ln\frac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}}+\frac{\Theta_v}{T(e^{-\Theta_v/T}-1)}\right]$$

(3) 理想气体的标准摩尔焓函数

$$\frac{H_m^0-U_{m,0}}{T}=RT\left(\frac{\partial\ln q^0}{\partial T}\right)_V+R$$

(4) 理想气体的标准摩尔 Gibbs 自由能函数

$$\frac{G_m^0-U_{m,0}}{T}=-R\ln\frac{q^0}{N}$$

(5) 理想气体反应的标准平衡常数 $K^\ominus$

$$-\ln K^{\ominus} = \frac{1}{R}\sum_{B}\nu_B\left(\frac{G^{\ominus}_{m,B}-U^{\ominus}_{0,m,B}}{T}\right)+\frac{1}{RT}\Delta_r U_{0,m}$$

练 习 题

一、思考与讨论

1. 统计热力学研究的内容与研究方法与宏观热力学有何异同?

2. 何谓数学概率和热力学概率? 它们之间有什么关系?

3. 何谓最概然分布? 何谓平衡分布? 它们之间有什么关系? Boltzmann 分布是否是平衡分布?

4. 对于一个 (N, V, E) 确定的系统，任何一种能级分布必须满足什么条件?

5. 分子能量零点的选择方式有几种? 由子能量零点选择方式的不同，对能级的能量值有无影响? 对分子的配分函数值有无影响? 按 Boltzmann 分布律，对分子在各能级上的分布数 n_i^* 有无影响?

6. 分子能量零点的选择不同，是否所有的热力学函数值因此而发生变化?

7. 何谓独立子系统与相依子系统?

8. 定域子系统与离域子系统的差异是什么?

9. 按统计热力学的系统分类，理想气体属于什么系统，实际气体属于什么系统?

10. 由 n 个原子组成的分子，其分子热运动的总自由度数是多少? 其中分子平动运动、转动运动和振动运动各有多少个运动自由度?

☆思考与讨论答案

1. 略。

2. 略。

3. 略。

4. 两个条件：

$$\sum_{i\,能级} n_i = N$$

$$\sum_{i\,能级} n_i\varepsilon_i = E$$

5. ①两种，$\varepsilon_0=\varepsilon_0$；另一种为 $\varepsilon_0^0=\varepsilon_0-\varepsilon_0$，对第 i 能级有 $\varepsilon_i^0=\varepsilon_i-\varepsilon_0$

按第一种选择，粒子能级为：ε_0，ε_1，ε_2，…

按第二种选择，粒子能级为：ε_0^0，ε_1^0，ε_2^0，…

或：$(\varepsilon_0-\varepsilon_0)$，$(\varepsilon_1-\varepsilon_0)$，$(\varepsilon_2-\varepsilon_0)$，…

②由于分子能量零点的选择方式不同，对于分子的配分函数值有影响，两种能量基点对应两种分子配分函数值为：

第一种选择：$\varepsilon_0=\varepsilon_0$，　　$q=\sum_{i能级} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$

第二种选择：$\varepsilon_0^0=\varepsilon_0-\varepsilon_0$，　　$q^0=\sum_{i能级} g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT}$

可得出它们的关系为：$q^0=qe^{\varepsilon_0/kT}$

③可以证明，两种能量基点的选择对分子在各能级上的最概然分布数 n_i^* 无影响。

6. 只对热力学函数中能量函数（U，H，A，G）有影响。

7. 独立子系统——粒子之间相互作用可以忽略的系统。

$$系统的能量\ U=\sum_{i能级} n_i\varepsilon_i=E$$

相依子系统——粒子之间相互作用不能忽略的系统。

$$系统的能量\ U=\sum_{i能级} n_i\varepsilon_i+V(x_1,y_1,z_1,\cdots x_N,y_N,z_N)$$

式中　$V(x_1,y_1,z_1,\cdots x_N,y_N,z_N)$ 与 N 个粒子的位置坐标有关的粒子之间的相互作用位能。

8. 定域子系统中的粒子的运动是定域的（粒子有固定的平衡位置），可通过对不同位置进行编号而加以区别。离域子系统中的粒子处于非定域的混乱运动中，无法对位置进行编号加以区别。

9. 理想气体属“独立离域子系统”，实际气体属“相依离域子系统”。

10. 如表 8-3 所示，总自由度数为 $3n$，平动运动自由度数为 3，线性分子转动自由度数为 2，非线性分子转动自由度数为 3，线性分子与非线性分子振动自由度数分别为 $(3n-5)$，$(3n-6)$。

表 8-3　分子运动自由度数

类　型	分子中原子数 n	总自由度数 $3n$	平动自由度数	转动自由度数	振动自由度数
单原子分子	1	3	3	无	无
双原子分子	2	6	3	2	1

续表

类　　型	分子中原子数 n	总自由度数 $3n$	平动自由度数	转动自由度数	振动自由度数
多原子分子					
CO_2（线性）	3	9	3	2	4
H_2O（非线性）	3	9	3	3	3

二、填空题

1. N_2 分子的热运动的总自由度数为________，其中平动自由度数为________，转动自由度数为________，振动自由度数为________。

2. CO_2 分子热运动的总自由度数为________，其中转动自由度数为________，振动自由度数为________。

3. （N、E、V）确定的理想气体系统，其某种分布 D 的微观状态数 W_D 为________，具有微观状态数最多的分布是________分布，这种分布于能级 i 上的最可几粒子数________。

4. H_2O 分子热运动的总自由度数为________，其中转动自由度数为________，振动自由度数为________。

5. 三维自由平动子作平动运动时，基态简并度为________，第一激发能级的简并度为________。

6. 刚性转子转动时，基态简并度为________，第一激发能级的简并度为________，当转动量子数为 j 时，其能级简并度数为________。

7. Boltzmann 分布定律指出，分布在第 i 能级上最概然粒子的数目可表示为 n_i=________，其中 q=________。

8. 某分子的两个能级的能量分别为 $\varepsilon_1=6.1\times10^{-21}$J，$\varepsilon_2=8.4\times10^{-21}$J，其能级简并度分别为 $g_1=3$，$g_2=5$。求 300K 时分布在该两个能级上的最概然分子数 $(n_1^*/n_2^*)_{300K}$=________；若温度升至 3000K 时，$(n_1^*/n_2^*)_{3000K}$=________。

9. $N_2(g)$分子的转动惯量 $I=1.39\times10^{-46}$kg·m^2，300K 时，在 $j=1$ 和 $j=2$ 两转动能级上的分子数之比 n_2/n_1=________。

10. 某理想气体系统分子运动在边长为 a 的立方容器中，已知：$\frac{h^2}{8ma^2}=0.1kT$，分布在平动量子数 $n_x=1$，$n_y=2$，$n_z=3$ 的状态上的分子数 n_2 与分布在基态上的分子数 n_1 之比 $n_2/n_1=$______。

11. 已知三维自由平动子的能级公式 $\varepsilon_{tr,i}=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$，以 N_2 分子为例，若分子在 $V=10^{-3}m^3$ 中运动，估算第一激发态与基态的能量间隔值 $\Delta\varepsilon_{tr}=$______ kT。

12. 已知刚性转子的能级公式 $\varepsilon_{r,i}=\frac{h^2}{8\pi^2 I}j(j+1)$，若 N_2 分子的转动惯量 $I=13.9\times10^{-47}kg\cdot m^2$，估算第一激发态与基态的能量间隔值 $\Delta\varepsilon_r=$______ kT。

13. 一维简谐振子的能级公式 $\varepsilon_{v,i}=(v+1/2)h\tilde{\nu}$，若 N_2 分子的振动波数为 $\tilde{\nu}=2360cm^{-1}$，估算第一激发态与基态的能量间隔值 $\Delta\varepsilon_v=$______ kT。

14. 利用 11，12，13 题结果，分别计算平动、转动、振动能级间隔的 Boltzmann 因子 $e^{-\Delta\varepsilon/kT}$为______，______，______。

15. 1mol 双原子分子理想气体的平动运动对内能的贡献$U_{tr,m}=$______，同理，转动内能 $U_{r,m}=$______。

16. 热力学函数与配分函数的关系式，对定域子和离域子系统相同的热力学函数是______，不同的是______。

17. $O_2(g)$分子的基态振动频率 $\nu=4.7\times10^{13}s^{-1}$，振动特征温度 $\Theta_v=$______，300K 时，振动配分函数 $q_v^0=$______。

18. $N_2(g)$和 $CO(g)$分子的摩尔质量均为 $28\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$分子的转动特征温度 Θ_r 分别为 2.68K 和 2.42K，则在 300K 和 10^5Pa 下，它们的平动熵 $(S_{tr})_{N_2}$______ $(S_{tr})_{CO}$，转动熵 $(S_r)_{N_2}$______ $(S_r)_{CO}$。(填大于、等于或小于)

19. 由离域子系统和定域子系统的统计热力学关系式可见，定域子系统比离域子系统的熵大，其大出部分的熵 $\Delta S=$______，但是，一般说来，晶体总比同温度下的气体的熵值______。(填大、小)

20. 某粒子系统 A 态能量为 $\epsilon_A = kT$，简并度为 20，B 态能量为 $\epsilon_B = 2kT$，简并度为 5，则处于 B 态的粒子数为 A 态的________倍。

☆填空题答案

1. 6，3，2，1　2. 9，2，4　3. $\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$，Boltzmann，$n_i^* = \frac{N}{q} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$
4. 9，3，3　5. 1，3　6. 1，3，$2j+1$　7. $\frac{N}{q} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$，$\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$
8. 1.046，0.634　9. 1.60　10. 1.98　11. $\approx 10^{-19} kT$　12. $\approx 10^{-2} kT$
13. $\approx 10kT$　14. 1，0.999，0　15. $3RT/2$，RT　16. U、H、C_V，S、A、G
17. 2255K，1.00005　18. 等于，小于　19. $k\ln N!$，小　20. 1/4e

三、选择题

1. 按照统计热力学中的系统的分类（　　）。

A. 气体属于独立离域子系统

B. 气体和晶体均属于离域子系统

C. 晶体属于定域子系统，气体属于离域子系统

D. 实际气体属于相依子系统，理想气体属于独立子系统

2. 对（N，E，V）一定的独立定域子系统，某能级分布 D 的微观状态数 W_D 为（　　）。

A. $\prod_i \frac{n_i^{g_i}}{n_i!}$　B. $\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$　C. $N!\prod_i \frac{n_i^{g_i}}{n_i!}$　D. $N!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

3. 对（N，E，V）一定的独立离域子系统，某能级分布 D 的微观状态数 W_D 为（　　）。

A. $\prod_i \frac{n_i^{g_i}}{n_i!}$　B. $\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$　C. $N!\prod_i \frac{n_i^{g_i}}{n_i!}$　D. $N!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

4. 对（N，E，V）确定的独立子系统，粒子的任何能级分布必须满足（　　）。

A. $\sum_{i能级} n_i = N$　$\sum_{i能级} n_i \epsilon_i = E$　B. $\sum_{i能级} n_i = N$

C. $\sum_{i能级} n_i = N$　$\sum_{i能级} n_i \epsilon_i + U_p = U$　D. $\sum_{i能级} n_i \epsilon_i = E$

5. 某独立定域子系统，有三个一维简谐振子（$N=3$），系统的总能量 $E=(11/2)h\nu$，则该系统的能级分布方式数 D 为（　　）。

A. 4　B. 3　C. 1　D. 2

6. 粒子的配分函数 q 是表示（　　）。

A. 对一个粒子的 Boltzmann 因子求和

B. 对所有粒子的 Boltzmann 因子求和

C. 对一个粒子的所有可能状态的 Boltzmann 因子求和

D. 对一个粒子的有效状态求和

7. 一个分子的能量零点的不同选择将使（　　）。

A. 各能级的能量值不同　　B. Boltzmann 因子不同

C. 分配在各能级上的粒子数不同　D. 分子的配分函数不同

8. 对离域子系统和定域子系统，其热力学函数与配分函数的关系式相同的函数是（　　）。

A. U、G、S　　B. U、H、C_v

C. U、S、C_v　　D. A、S、U

9. 1mol 双原子分子的理想气体在常温下，其内能为（　　）。

A. $\frac{3}{2}RT$　B. $\frac{5}{2}RT$　C. $\frac{7}{2}RT$　D. $\frac{6}{2}RT$

10. I_2 的振动特征温度 $\Theta_v=307K$，相邻两振动能级上分子数之比 $\frac{n_{v+1}}{n_v}=\frac{1}{2}$ 的温度是（　　）。

A. 250K　B. 306K　C. 443K　D. 760K

11. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是（　　）。

A. 平动配分函数 q_{tr}　　B. 转动配分函数 q_r

C. 振动配分函数 q_v　　D. 电子配分函数 q_e

12. 1mol 某双原子分子理想气体在 300K 等温膨胀时（　　）。

A. q_{tr}、q_r 与 q_v 均不变

B. q_{tr}变化，q_r 与 q_v 不变；

C. q_r 不变，q_{tr}与 q_v 变化

D. q_{tr}、q_r 与 q_v 均变化

13. 有某单原子理想气体在室温下发生一般的物理化学过程，若欲通过粒子配分函数求过程中热力学函数值的变化（　　）。

A. 必须同时获得 q_{tr}、q_e、q_n、q_r 与 q_v 各配分函数值才行

B. 只需得到 q_{tr}、q_r 与 q_v 配分函数值就行

C. 只需得到 q_{tr}、q_e 与 q_n 配分函数值就行

D. 只需有 q_{tr}平动配分函数值就行

选择题答案

1. C，D　2. C　3. B　4. A　5. A　6. C，D　7. A，B，D　8. B　9. B　10. C　11. A　12. B　13. D

四、综合应用题

1. 证明：异核双原子分子在常温下，其转动能级上分布分子数最多的能级为：

$$J_{max} = \left(\frac{T}{2\Theta_r}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

证明：室温下，异核双原子分子的转动模型为刚性转子，其转动配分函数：

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r}, \quad \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

其转动能谱为：$\varepsilon_{r,j} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$，能级简并度数 $g_{r,j} = (2j+1)$

按 Boltzmann 分布律，对转动运动

$$n^*(J) = \frac{N}{q_r} g_r e^{-\varepsilon_{r,j}/kT} \tag{1}$$

$$= \frac{\Theta_r}{T} N(2j+1) \cdot e^{-j(j+1)\Theta_r/T}$$

对式（1）求导为：

$$\left[\frac{\partial n(J)}{\partial J}\right] = -(2j+1)^2 N\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} + 2N \cdot \frac{\Theta_r}{T} \cdot e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} = 0$$

得：$(2j+1)^2 = \frac{2T}{\Theta_r}$

$\therefore J_{max} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta_r}} - 1\right) = \left(\frac{T}{2\Theta_r}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$　得证。

2. 设 HCl 可视为线性刚性转子，计算 300K 时，$j=1$，3，6 时分子按转动能级的分布。已知 HCl 的 $I = 26.4 \times 10^{-48} \text{kg} \cdot \text{m}^2$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$$

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

解：线性刚性转子的转动能级与转动量子数的关系如下：

$$\varepsilon_{r,j} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad j = 0,1,2\cdots$$

转动能级简并度 $g_{r,j}=(2j+1)$

当 $j=0$ 时，$g_{r,0}=1$，$\varepsilon_{r,0}=0$

按 Boltzmann 分布律，所以

$$n_0=\frac{N}{\sum g_r e^{-\varepsilon_r/kT}} \tag{1}$$

$$n_j=\frac{N}{\sum g_r e^{-\varepsilon_r/kT}}(2j+1)e^{-\left(\frac{\varepsilon_{r,j}}{kT}\right)} \tag{2}$$

式（2）、式（1）相除得：

$$\frac{n_j}{n_0}=(2j+1)e^{-\varepsilon_{r,j}/kT}=(2j+1)\exp\left[-j(j+1)\left(\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}\right)\right] \tag{3}$$

将题给的已知数：$I=26.4\times10^{-48}\mathrm{kg\cdot m^2}$

$h=6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$

$k=1.381\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$

代入式（3）　当 $j=1$ 时有：

$$\frac{n_1}{n_0}=3\exp\left[\frac{-2(6.626\times10^{-34})^2}{(8\pi^2\times26.4\times10^{-48}\times1.381\times10^{-23}\times300)}\right]=2.71$$

同理，利用式（3），分别代入 $j=3$ 和 $j=6$ 时计算出：

$$\frac{n_3}{n_0}=3.80,\quad \frac{n_6}{n_0}=1.54$$

讨论：

①由计算可见，当转动量子数 j 增大时，转动能级简并度 g_r 和能级能量 ε_r 均增大，然而，ε_r 的增大却使能级的 Boltzmann 因子值 $e^{-\varepsilon_r/kT}$ 降低，因此分布在各能级上的最概然的子数 n_j 将出现极值。

②按题 1 的结论，对异核双原子分子，对应这个极值的转动量子数 $J_{max}=\left(\frac{T}{2\Theta_r}\right)^{\frac{1}{2}}-\frac{1}{2}$

式中 $\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$

代入 HCl 分子的相关数据，可计算出 300K 时，$J_{max}=2.65$

由于转动量子数只能为从零开始的正整数，考虑到实验测量数据的误差，$J_{max}\approx3$，显然与本题的计算结果一致。

③300K 下，将 $j=0$，2，3，4，5，7，8，9，10，代入式（3），可分别计算出相应的 $\frac{n_j}{n_0}$ 值，将 $\frac{n_j}{n_0}$ 对 j 作图，可得 HCl 分子按转动能级的分布的示意图

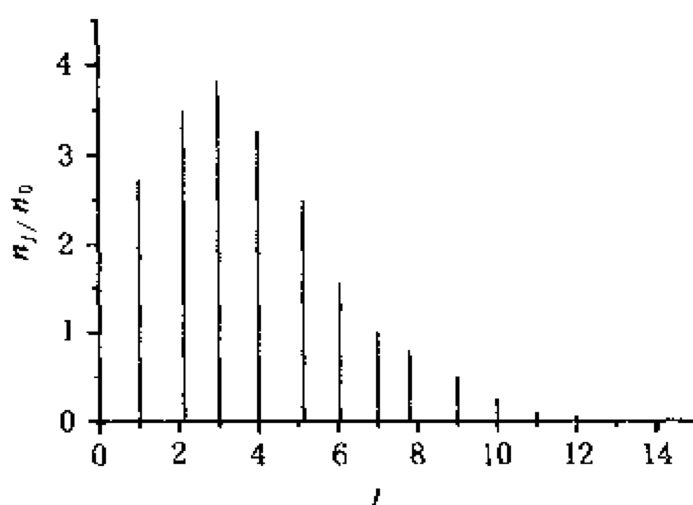


图 8-1　300K 时，HCl 分子按转动能级的分布

(图 8-1)。

3. 将 N_2 在电弧中加热，从光谱中观察到分布在振动第一激发态能级和振动基态能级上的分子数之比 $n_1/n_0=0.26$，若已知 N_2 的振动频率 $\nu=6.99\times10^{13}\text{s}^{-1}$，计算：

①此时的温度；

②振动能量在总能量中所占的分数。

解：①由 Boltzmann-分布定律：

$$\frac{n_1}{n_0}=\frac{e^{-\frac{3}{2}h\nu/kT}}{e^{-\frac{1}{2}h\nu/kT}}=e^{-h\nu/kT}=0.26$$

$$\therefore \ln 0.26=-\frac{h\nu}{kT}=-\frac{6.626\times10^{-34}\times6.99\times10^{13}}{1.38\times10^{-23}\times T/\text{K}}$$

求得：$T=2490\text{K}$

②对于分子的平动、转动可以证明：

$$U_{\text{tr,m}}=\frac{3}{2}RT,\qquad U_{\text{r,m}}=RT$$

$$U_{\text{v,m}}=RT^2\left(\frac{\partial \ln q_\text{v}}{\partial T}\right)_{V,N}=RT^2\left\{\frac{\partial \ln\dfrac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}}{\partial T}\right\}_{V,N}$$

$$=R\times\frac{h\nu}{k}\left(\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}+\frac{1}{2}R\times\frac{h\nu}{k}\right)\quad\because\frac{h\nu}{k}=\Theta_\text{v}=3354$$

$$=R\times\left[3354\times\frac{e^{-1.3469}}{1-e^{-1.3469}}+\frac{1}{2}\times3354\right]$$

$$= 2857R$$

$$\frac{U_{v,m}}{\sum_D U_D} = \frac{U_{v,m}}{U_{tr,m} + U_{r,m} + U_{v,m}} = \frac{2857R}{\frac{3}{2}R \cdot 2490 + 2490R + 2857R} = 0.315$$

因为一维谐振子是非简并的，$g_{v_i}=1$，在各能级上粒子数之比，即为能级能量的 Boltzmann 因子之比。若温度升高，高能级上的粒子数相对增加，因此只要能从光谱中测得能级上的粒子数之比，就能测得该系统的温度，这亦是一种测量温度的方法。

4. 试由统计热力学推导理想气体的状态方程式 $pV=nRT$。

解：

①理想气体的统计热力学模型为独立离域子系统

②热力学性质的统计热力学关系为

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$A = -kT\ln\frac{q^N}{N!}$$

所以
$$p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \tag{1}$$

③理想气体分子的全配分函数 q（除单原子分子外）

$$q = q_{tr}\cdot q_r\cdot q_v\cdot q_e\cdot q_n \tag{2}$$

④状态方程的导出

从式（2）可见，在全配分函数中，仅平动配分函数在温度恒定时与体积项 V 有关，故

$$p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T = NkT\left[\left(\frac{\partial \ln q_{tr}}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln q_n}{\partial V}\right)_T\right]$$

$$= NkT\left[\left(\frac{\partial \ln\left[\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}}\cdot V}{\partial V}\right)_T\right] = NkT\left(\frac{1}{V}\right)$$

所以，$pV=NkT$

当 $N=L$ 时，$pV_m=RT$

⑤讨论：理想气体状态方程或 $pV_m=RT$ 适用于所有理想气体，与组成分子的原子数目无关。

（A）对单原子分子理想气体

由于单原子分子的全配分函数 $q = q_{tr} \cdot q_e \cdot q_n$

其中平动配分函数 $q_{tr} = \left[\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}} V$

导出状态方程过程与上述相同

(B) 对多原子分子理想气体

多原子分子的全配分函数 $q = q_{tr} \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$

其中 $q_{tr} = \left[\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}} V$

虽然 q_r, q_v, q_e, q_n 的表达式较为复杂，但在温度恒定时，均与体积（分子活动的空间）无关，所以 $pV_m = RT$ 适用于所有理想气体，与组成分子的原子数目无关。

5. 证明：①双原子分子在 $p^\ominus$ 下振动摩尔熵：

$$S_{m,v} = R \cdot \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})\right]，\text{式中}，x = \frac{\Theta_v}{T}$$

②电子摩尔熵 $S_{m,e} = R\ln(2j + 1)$。

证明：①由

$$S_{m,v} = R\ln q_v + RT\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N} = S_{m,v}^0$$

代入振动配分函数，

$$S_{m,v} = R\ln\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} + RT\left[\frac{\partial \ln(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$= R \cdot \left[\frac{\Theta_v/T}{e^{\Theta_v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_v/T})\right]$$

令 $\Theta_v/T = x$，得证！

②同理，

$$S_{m,e} = R\ln q_e + RT\left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln g_{e,0}e^{-\varepsilon_{e,0}/kT} + RT\frac{g_{e,0}e^{-\varepsilon_{e,0}/kT} \cdot \frac{\varepsilon_{e,0}}{kT^2}}{g_{e,0}e^{-\varepsilon_{e,0}/kT}}$$

$$= R\ln g_{e,0}$$

由于 $g_{e,0} = (2j + 1)$ 故 $S_{m,e} = R\ln(2j + 1)$ 得证。

6. 试由光谱提供的下列数据计算理想气体反应 $I_2(g) = 2I(g)$ 在 1073K 时的标准平衡常数 $K^\ominus$。

气体	转动特征温度 Θ_r/K	振动特征温度 Θ_v/K	离解能 D/kJ·mol^{-1}	电子基态简并度 $g_{e,0}$
I_2	0.0537	309	148.7	1
I	—	—	—	4

解：(i) 导出 $K^{\ominus}$ 与参加反应的分子配分函数之关系

对气相分子反应 $aA + bB \longrightarrow lL + mM$

按理想气体反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 与参与反应某组分 B 的分子的配分函数 q_B^0 的关系是式（1）：

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{q_L^0}{V}\right)^l \cdot \left(\frac{q_M^0}{V}\right)^m}{\left(\frac{q_A^0}{V}\right)^a \cdot \left(\frac{q_B^0}{V}\right)^b} \cdot \left(\frac{p^{\ominus}}{kT}\right)^{-\Sigma\nu_B} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U_0}{kT}\right) \tag{1}$$

0K 时化学反应的能量变化 ΔU_0，可通过分子的离解能 D_B 求得，如下式（2）

$$\Delta U_0 = (aD_A + bD_B) - (lD_L + mD_M) \tag{2}$$

本题将式（1）与式（2）结合可得：

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{q_I^0}{V}\right)^2}{\left(\frac{q_{I_2}^0}{V}\right)} \cdot \left(\frac{p^{\ominus}}{kT}\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-D_{I_2}}{kT}\right) \tag{3}$$

(ii) 计算

式（3）中 I_2 分子和 I 原子的配分函数 q^0 分别表示为：

$$q_{I_2}^0 = q_{tr}^0 \cdot q_r^0 \cdot q_v^0 \cdot q_e^0 \cdot q_n^0$$

$$q_I^0 = q_{tr}^0 \cdot q_e^0 \cdot q_n^0$$

分别代人各种运动的配分函数计算式

所以 $$\frac{q_{I_2}^0}{V} = \frac{(2\pi m_{I_2} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\left(\frac{T}{2\Theta_r}\right) \cdot \left(\frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}\right) \cdot g_{e,0(I_2)} \tag{4}$$

$$\frac{q_I^0}{V} = \frac{(2\pi m_I kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} g_{e,0(I)} \tag{5}$$

I_2 分子质量 m_{I_2} 及原子质量 m_I 的计算：

$$m_{I_2} = \frac{M_{I_2}}{L} = \left(\frac{253.80 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}}\right)\text{kg} = 42.14 \times 10^{-26}\text{kg}$$

$$m_I = \frac{M_I}{L} = \left(\frac{126.90 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}}\right)\text{kg} = 11.07 \times 10^{-26}\text{kg}$$

代入各已知数据，可得

$$K^{\ominus} = \frac{(5.60 \times 10^{9})^2}{(1.58 \times 10^{14})}\exp\left(\frac{-148.7 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1073}\right) = 0.0115$$

$I_2(g)$分解为 2I 的气相反应，在 1073K 实验条件下的实验观测值为 0.0114，显然，对此类反应统计热力学理论计算值与实验观测值较为符合。

第九章 表面化学

基 本 要 求

- 理解表面张力及表面吉布斯函数的概念；理解润湿、接触角和杨氏方程；了解铺展和铺展系数。
- 理解弯曲液面的附加压力概念和拉普拉斯方程、开尔文公式，了解它们的应用。
- 了解溶液液面的表面吸附及表面活性物质的作用与应用；理解吉布斯吸附公式的含义和应用。
- 理解物理吸附与化学吸附的含义与区别；了解兰格缪尔单分子层吸附理论；理解兰格缪尔吸附等温式。

学 习 要 点

1. 表面、比表面积与分散度

任意两相间的接触面，称为界面。通常将物体与真空、自身饱和蒸气或含饱和蒸气的空气的接触面称为表面。

每单位体积（或单位质量）物质所具有的表面积称为比表面积。以 A_0（或 A_w）表示，即

$$A_0 = A_s/V \quad [A_w = A_s/(V \cdot \rho)] \tag{9-1}$$

比表面积是系统分散度的量度，一定量物质，分散度愈高，比表面积就愈大。而分散度愈高的系统，表面效应也愈显著。

2. 表面张力与表面吉布斯函数

液体的表面张力定义为沿着液体表面垂直作用于单位长度线段上的紧缩力。用符号 σ 表示，表面张力的方向对平液面应与液面平行，对弯曲液面则与液面相切。

对高度分散的系统，表面效应不可忽略，因此热力学基本方程可分别表为：

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_B dn_B + \sigma dA_s \quad (9\text{-}2)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_B dn_B + \sigma dA_s \quad (9\text{-}3)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_B dn_B + \sigma dA_s \quad (9\text{-}4)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B + \sigma dA_s \quad (9\text{-}5)$$

由此可得

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{S,p,n_B} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s}\right)_{T,V,n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_B}$$

上式说明，σ 还可理解为在各对应条件下，系统热力学状态函数 U、H、A、G 随表面积的变化率，其中 $\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_B} = \sigma$ 表明，σ 是在温度、压力及各组分的物质的量均不变条件下，仅因增加单位表面积所引起的系统吉布斯函数的增加。也就是单位表面积中的表面分子比同数量的内部分子过剩的吉布斯函数值，又称为比表面吉布斯函数。

影响表面张力的因素首先是界面两边物质的性质，物质分子间作用力愈大，一般表面张力也愈大。此外，温度、压力等外界因素也会对表面张力产生影响，其中，温度的影响最为显著。通常温度升高，表面张力会降低。

3. 润湿作用

固体（或液体）表面上的气体被液体取代的过程称为润湿。

润湿过程可分为三种类型：粘附润湿，浸渍润湿和铺展润湿。其中铺展润湿的程度最高，也最难于进行。衡量铺展润湿在一定温度、压力下能否自发进行的是铺展系数 ϕ。

$$\phi = \sigma_{s\text{-}g} - \sigma_{s\text{-}l} - \sigma_{l\text{-}g} \quad (9\text{-}6)$$

若 $\phi \geqslant 0$，则该液体能在该固体表面铺展。

液体对固体表面的润湿程度亦可用接触角 θ 来描述。

接触角是指在一光滑水平的固体表面上的液滴，在一定的 T、p 下达平衡时，固液界面与气液界面的切线在三相接触点处的夹角

(夹有液体)。并有：

$$\cos\theta=\frac{\sigma_{s\text{-}g}-\sigma_{s\text{-}l}}{\sigma_{l\text{-}g}} \tag{9-7}$$

式 9-7 称为杨氏（Young）方程。

习惯上称 $\theta<90°$为润湿，$\theta>90°$为不润湿。

4. 弯曲液面

由于表面张力的作用，弯曲液面两边的压力不相等，二者之差称为附加压力 Δp。Δp 与液体表面张力及弯曲液面曲率半径的关系可由拉普拉斯（Laplace）方程式描述：

$$\Delta p=p_l-p_g=\frac{2\sigma}{r} \tag{9-8}$$

附加压力的方向总是指向弯曲液面的曲率中心。对气相中的液滴，液面呈凸型，r 值取正，$\Delta p>0$，$p_l>p_g$；液体中的气泡，液面呈凹型，r 值取负，$\Delta p<0$，$p_l<p_g$；水平液面，$r\to\infty$，$\Delta p\to 0$，没有附加压力。

将毛细管插入液体中时，若该液体能润湿毛细管壁($\theta<90°$)，则毛细管中的液面呈凹型，附加压力指向气相，平衡时管内液面高于管外水平液面。反之，则毛细管中液面呈凸型，附加压力指向液体，平衡时管内液面低于管外水平液面。升高或降低值 h 满足如下关系式

$$h=\frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g r} \tag{9-9}$$

式中 r 为毛细管半径，该式为毛细管升高法测定液体表面张力的依据。

5. 弯曲液面的蒸气压及亚稳状态

任何液体在一定温度下都有一定的饱和蒸气压，通过热力学方法，可推导出曲率半径为 r 的液体饱和蒸气压 p_r 与平面液体在相同温度下的饱和蒸气压 $p_平$ 的关系服从开尔文（Kelvin）公式：

$$\ln\frac{p_r}{p_平}=\frac{2\sigma M}{r\rho RT} \tag{9-10}$$

式中 M、ρ 分别为液体的摩尔质量和密度。可见，小液滴的曲

率半径 $r>0$ 时 $p_r>p_平$；小气泡的曲率半径 $r<0$ 时 $p_r<p_平$。

Kelvin 公式还说明，在系统中要产生一个新相，由于最初生成的新相微粒（不论是气泡、液滴还是晶粒）极其微小，其比表面积和表面吉布斯函数值都很大，因此生成困难。由此引起一系列过饱和现象，如过冷、过热液体，过饱和蒸气和过饱和溶液等，统称为亚稳状态。

6. 固体表面的吸附作用

物质在两相界面上自动富集的现象称为吸附。

气体在固体表面上的吸附通常分为物理吸附与化学吸附两种类型。

物理吸附的主要特点是吸附作用力为范德华力，吸附无选择性，可以是单分子层也可以是多分子层，吸附速率快，易于达到吸附平衡，吸附热较小。化学吸附的特点是吸附作用力为化学键力，吸附有选择性，并只能是单分子层的，在低温下吸附速率慢，不易达到吸附平衡，吸附时放出的热量很大，与化学反应热相近。

吸附热可用量热法直接测定，也可通过吸附等温线［用克劳修斯（Clausius）-克拉贝龙（Clapeyron）方程］计算得到。当吸附量一定时，平衡压力 p 与平衡温度 T 之间的关系满足

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{等量}=\frac{Q}{RT^2} \tag{9-11}$$

式中　Q 为吸附热。

常用的吸附等温式有以下几个。

①弗罗因德利希（Freundlich）吸附等温式

$$\Gamma=x/m=k\cdot p^n \tag{9-12}$$

式中　p 是吸附达平衡时气体的压力；n 和 k 是与吸附剂、吸附质种类及吸附温度有关的常数。一般 n 的取值在 0～1 之间。该公式通常适用于中压范围的气固吸附，也能适用于固体吸附溶液中溶质的情况，用于溶液中的吸附时，公式中的压力 p 改为溶液中溶质的浓度 c，即为

$$\Gamma=k\cdot c^n \tag{9-13}$$

②兰格谬尔（Langmuir）吸附等温式

Langmuir 吸附理论基于以下四条基本假设：

a. 固体表面是均匀的；

b. 吸附是单分子层的；

c. 被吸附的气体分子间无相互作用力；

d. 吸附平衡是动态平衡。

Langmuir 吸附等温式为：

$$\theta=\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}=\frac{bp}{1+bp} \text{或} \theta=\frac{V}{V_{\mathrm{m}}}=\frac{bp}{1+bp} \quad (9\text{-}14)$$

式中　θ 为表面覆盖率；Γ 与 Γ_{∞}（或 V 与 V_{m}）分别为吸附量与饱和吸附量（或 STP 状况下单位质量吸附剂所吸附的气体体积与饱和吸附时的吸附气体体积）；b 为吸附系数或称为吸附平衡常数。

该式还可以写成直线式的形式：

$$\frac{1}{\Gamma}=\frac{1}{\Gamma_{\infty}}+\frac{1}{\Gamma_{\infty}bp} \quad (9\text{-}15)$$

由直线斜率$\frac{1}{b\Gamma_{\infty}}$与截距$\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$可求得 b 与 Γ_{∞}。

③BET 多分子层吸附等温式

处理多分子层吸附的 BET 吸附公式为：

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{1}{V_{\mathrm{m}}c}+\frac{c-1}{cV_{\mathrm{m}}}\frac{p}{p_0} \quad (9\text{-}16)$$

式中　p_0 为实验温度下气体的饱和蒸气压；c 是与吸附热有关的常数。以 $p/V(p_0-p)$对 p/p_0 作图，从直线斜率与截距可解出 c 及 V_{m}。BET 吸附等温式适用于相对压力 $p/p_0=0.05\sim0.35$ 的范围。

由 BET 公式得出了 V_{m}，若已知分子截面积 a，可计算固体吸附剂的比表面积 $A=V_{\mathrm{m}}\cdot L\cdot a$。

7. 溶液表面的吸附

纯液体中加入某些溶质以后，表面张力会升高或降低，并因此引起溶液表面层浓度与溶液内部浓度不同的现象，称为溶液的表面

吸附。

在一定温度下，溶液的浓度、表面张力与吸附量之间的定量关系式如下：

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T \qquad (9\text{-}17)$$

式（9-17）称为吉布斯吸附等温式。式中 c 为溶液的本体浓度，Γ 为对应温度及浓度时单位表面上的吸附量，即单位面积表面层所含溶质的物质的量与同量溶剂在体相中所含溶质的物质的量的差值。故又称 Γ 为表面过剩。取值可以为正、为负或者为零。

溶入液体中能降低液体的表面张力，发生正吸附的物质称为表面活性物质，反之，称为表面惰性物质。溶于水中能显著地降低水的表面张力的物质，通常称为表面活性剂。

练　习　题

一、思考与讨论

1. 液体表面层中的分子受到的不对称力与液体的表面张力有何联系与区别？

2. 有一单组分气-液两相共存的封闭系统，已知两相交界面为平面，请写出其热力学基本方程。

3. 有人说，在弯曲液面上取一小截面 ABC，周界以外的表面对周界有表面张力的作用，周界以内的表面对周界也有表面张力的作用，两者大小相等，方向相反，互相抵消了，怎么还会有附加压力呢？

4. 试分析在玻璃管内盛有水银和水及某一肥皂泡内外的附加压力。

5. 什么叫毛细凝聚现象？

6. 由润湿过程知，铺展系数 $\phi=\sigma_{s\text{-}g}-\sigma_{s\text{-}l}-\sigma_{l\text{-}g}=\sigma_{l\text{-}g}(\cos\theta-1)$，式中 θ 为接触角，当某液体能在某固体表面上铺展时，有 $\phi>0$，则必须 $\cos\theta>1$ 或 $\theta<0$，这显然是不可能的，对此该作何解释？

7. 设一弯曲玻璃毛细管 A，插入水中后，由于毛细现象，水面

上升高度将超过 h（见图 9-1），因而水滴会从弯口 B 处不断滴出。这个设想能否实现？为什么？

8. 兰格缪尔吸附理论的基本假设是什么？在推导 BET 公式时，所作的基本假设是什么？二者的使用范围如何？

9. 表面活性剂溶液的表面张力 σ 与浓度曲线如下图 9-2，当浓度超过某一值后，曲线呈水平，即 $d\sigma/dc=0$。是否可由吉布斯吸附公式认为：此时吸附量 $\Gamma=-(c/RT)\times(d\sigma/dc)=0$。故认为其在表面层浓度与体相浓度相等？

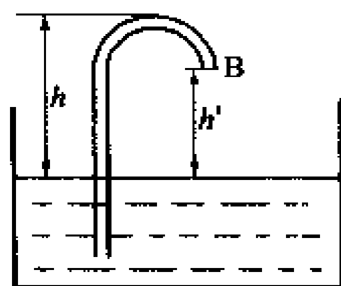


图 9-1　毛细现象

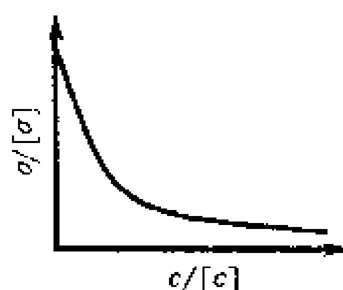


图 9-2　表面张力与浓度曲线图

10. 在毛细管中分别装有两种不同液体，一种能润湿管壁如图 9-3，另一种不润湿如图 9-4，当在毛细管一端加热时，液体应向何方移动？为什么？

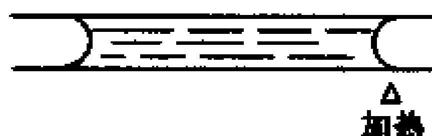


图 9-3　润湿管壁

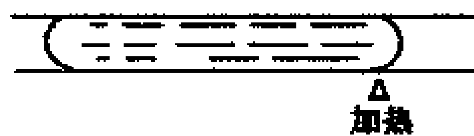


图 9-4　不润湿管壁

11. 25℃ 时，某表面活性剂水溶液的表面张力 σ 与浓度 c 有如下关系 $\sigma=\sigma_0-bc$（此处 b 是常数），试推导二维的理想气态方程 $\pi a=RT$（式中 π 为膜压力，a 为每摩尔表面活性剂分子的占有面积）。

12. 进行蒸馏实验时，通常在蒸馏瓶中加入少量碎瓷片或沸石类的物质以防止暴沸，试分析其原因。

13. 从 Langmuir 公式 $\frac{p}{V}=\frac{1}{V_m b}+\frac{p}{V_m}$ 可得 V_m，它是吸附剂表面

以单分子层铺满时吸附气体的体积，能否以此 V_m 求吸附剂的表面积，为什么?

14. 为什么表面活性剂能大大地降低水的表面张力。

☆思考与讨论答案

1. 液体表面层的分子与内部分子均受到分子间力的作用，但受力的情况有所不同。在液体内部，分子的周围环境是对称的，分子间作用力彼此相互抵消。而表面层分子，由于物质在两相中的密度不同或两相的组成不同，使表面层分子受到一个指向液体内部的净作用力，这就是液体表面分子受到的不对称力。这个力力图将液体表面层分子拉向液体内部，使表面紧缩，这种收缩倾向在液面上处处存在，因此将这种与表面相切并垂直作用于单位长度线段上的表面紧缩力称为表面张力。可见，表面层分子所受到的不对称力是分子间作用力，是短程的、微观的力，它是产生表面张力的微观原因，其方向指向液体内部。而表面张力是一种宏观力，是表面层亿万分子受到不对称的分子间力作用后的宏观表现，其方向与液面相切。

2. 处于热力学平衡态的封闭系统，由热力学第一定律表达式：$dU=\delta_Q+\delta_W$，其中 $\delta Q_r=TdS$，$\delta_W=\delta_{W体}+\delta_{W表}+\delta_{W他}=-p_{环}dV+\sigma dA+\sum\mu_B dn_B$，因为是单组分系统，故 $\sum\mu_B dn_B=0$，又两相交界面为平面，故 $p_l=p_g=p_{环}(\Delta p=0)$，可得：

$$dU=TdS-pdV+\sigma dA_s$$

同理可得

$$dH=TdS+Vdp+\sigma dA_s$$

$$dA=-SdT-pdV+\sigma dA_s$$

$$dG=-SdT+Vdp+\sigma dA_s$$

3. 表面张力是作用于液体表面上的，处于静止状态的液面上任何一点都必须满足力平衡的条件，所以周界两侧的表面张力大小相等，方向相反，使液面处于力平衡状态，这是对液面上各点而言的。而附加压力是分析液面内外单位截面上所承受的压力问题，由于液面是弯曲的，周界以外的表面对小截面的表面张力的合力不等于零，对凸液面合力的方向指向液体内部，对凹液面则指向气相，使液面两边的压力不相等，这就是附加压力的来源。

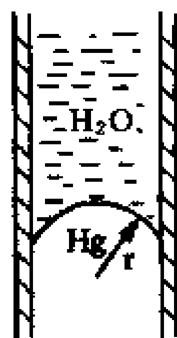


图 9-5 水-汞界面示意图

4. 当在玻璃管中盛入汞和水，因为水能润湿玻璃而汞不能，因此在玻璃管内的水-汞界面为弯曲液面（如图 9-5）。对汞来说，界面呈凸形，附加压力 $\Delta p=p_{汞}$

$-p_{水}=2\sigma/r>0$，即 $r>0$；而对水来说，界面呈凹形，附加压力 $\Delta p=p_{水}-p_{汞}=2\sigma/r<0$，即 $r<0$。

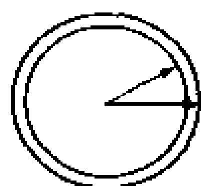


图 9-6 肥皂泡示意图

肥皂泡则如图 9-6 所示，泡膜有两个表面，若泡外气体的压力为 p_g，液膜内的压力为 p_l，泡内气体的压力为 p_g'。对液膜而言，外表面是凸面，$\Delta p=p_l-p_g=2\sigma/r'(r'>0)$，内表面是凹面，$\Delta p=p_l-p_g'=2\sigma/r(r<0)$，可见肥皂泡内的附加压 $\Delta p=p_g'-p_g=2\sigma/r+2\sigma/r'$，因为肥皂泡的液膜很薄，可以认为 $r=r'$ 故 $\Delta p=2\times2\sigma/r=4\sigma/r$。

5. 由 Kelvin 公式

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\sigma M}{\rho RTr}$$

可知，当毛细管中的液体能润湿毛细管壁时，管内液面呈凹形，液面曲率半径 $r<0$，则 $p_r<p_0$，即凹液面上方的平衡蒸气压力小于平液面上的饱和蒸气压，且 r 愈小，p_r 也愈小，因此，在指定温度下，若毛细管中液体的蒸气压力≥p_r 时，尽管对平面液体未达饱和，但对毛细管中凹面液体已呈饱和或过饱和，此液体便将在毛细管中发生凝聚，形成液体。该过程称为毛细凝聚现象。多孔性固体的内孔中常存在这种现象。

6. 铺展系数的定义是，$\phi=\sigma_{s\text{-}g}-\sigma_{s\text{-}l}-\sigma_{l\text{-}g}$ 与杨氏方程 $\sigma_{s\text{-}g}=\sigma_{s\text{-}l}+\sigma_{l\text{-}g}\cos\theta$ 结合，可得 $\phi=\sigma_{l\text{-}g}(\cos\theta-1)$。而杨氏方程适用的条件必须为热力学平衡系统，对 $\phi>0$ 的系统，液体能在固体表面自发展开，但即使达到液体呈单分子层分散在固体表面上，系统仍未达到平衡。对这种系统，杨氏方程不能适用，也不存在接触角 θ，故只能用 ϕ 值判断铺展润湿能否自发进行。

7. 这个设想如果能实现，即可利用滴下的水滴，推动叶轮作功，系统恢复原状而得到了功。这就是第一类永动机，显然是不可能实现的。

从表面化学的规律来分析，玻璃毛细管中的水面能上升，是因为水面呈凹形，附加压力指向凹面上方的气相，才使液面升高。若要在管口处形成液滴落下，首先要在弯口 B 处形成凸液面，凸液面一旦形成，附加压力的方向则将由原来指向气相转为指向液体内部，则无法保持毛细管内升高的液面了。所以凸液面不可能形成，也就不可能形成液滴落下了。实际的情况将是在最初形成的凹形水面到达毛细管弯口 B 处时，由于水面无法继续延伸，为了达到液面两边力的平衡，只有改变凹液面的曲率半径 r，使产生的附加压力与 B 处的液柱静压力达到平衡（即 $\Delta p=\rho gh'=2\sigma/r'$）。

8. Langmuir 吸附理论的基本假设有四条：a. 固体表面是均匀的；b. 吸

附是单分子层；c. 被吸附分子间无相互作用力；d. 吸附平衡是动态平衡。Langmuir 吸附等温式适用于五种常见吸附等温线中的第Ⅰ种类型。

BET 吸附理论接受了 Langmuir 理论的许多观点，其主要区别在于他们认为吸附可形成多分子层的，而且第二层以后的各层吸附，是相同分子间的相互作用。吸附热均相等，并相当于该气体的凝聚热。BET 公式适用于相对压力 $p/p_0=0.05\sim0.35$ 范围的吸附。

9. 这种理解是错误的。表面活性剂溶液在液体上发生正吸附，并呈定向排列。当浓度超过某一值后，曲线呈水平，此时表面活性剂分子在液面上的吸附达饱和，因此再增加溶液的浓度 c，表面吸附量不再增加，表面活性剂分子开始在体相中缔和形成胶团，溶液的表面张力也不再发生变化。所以，这种情况下，以单个分子形式存在的体相浓度与表面浓度之差为一定值，即 $\Gamma=\Gamma_\infty$，而不是 0。

10. 图 9-3 为润湿管壁，并假设弯曲液面呈球形，有附加压力 $\Delta p=2\sigma/r$，因为 $r<0$，故 $\Delta p<0$，附加压力方向指向气相，$p_l=p_g+2\sigma/r$。当加热毛细管一端时，温度升高，表面张力 σ 降低，使 $p_{l(右)}>p_{l(左)}$，故液体向左移动。

同理，图 9-4 为不润湿管壁，附加压力 $\Delta p>0$，$p_l=p_g+2\sigma/r$，当加热管一端时，σ 降低，使 $p_{l(右)}<p_{l(左)}$，故液体向右移动。

11. 根据吉布斯吸附公式，可以找到吸附量 Γ 与表面压 π 的关系式：

因为 $\sigma=\sigma_0-bc$　　$d\sigma/dc=-b$　　故 $\pi=\sigma_0-\sigma=bc$

则
$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}=\frac{bc}{RT}=\frac{\pi}{RT}=\frac{1}{a}$$

所以
$$\pi a=RT$$

12. 暴沸现象是由于新相种子（小气泡）难以生成而产生的。由开尔文公式可知，对小气泡，$r<0$，$|r|$越小，气泡内的饱和蒸气压也越小，而附加压力却越大。在液面下的小气泡须承受的外压力等于大气压力、液体静压力及附加压力三者之和。在正常沸腾温度下，气泡内的饱和蒸气压远远小于 $p_外$，因此小气泡无法产生。只有再升高温度，使 p_r 增大，当达到 $p_r\geqslant p_0+mgh+\Delta p$ 时，液体便开始沸腾。而一旦气泡形成，它便迅速长大，随之 p_r 相应增加，Δp 相应降低，气泡反抗的外压迅速减小，因而液体沸腾激烈，形成暴沸现象。为了防止暴沸发生，可以先在液体中加入一些素烧瓷片或沸石，因为这些多孔隙物质能提供新相种子（小气泡），使液体过热程度大大降低。

13. 不能。因为单分子层吸附公式的应用条件是固体表面必须是均匀的，但实际的固体表面都是不均匀的。故在同一温度下的不同气体的吸附或同一气体

在不同温度下的吸附并不发生在同一固体表面的同一部分。而发生吸附的这部分表面又是足够均匀的，所以 Langmuir 公式仍然适用，但计算所得值就不是以单分子层铺满所有表面时的气体体积，而只是以单分子层铺满的这一部分均匀表面的气体体积。因此，不同气体或同一气体在不同温度下所得的值都不同，并且都远远小于实际的值。可见不能从 Langmuir 公式的 V_m 值求固体的表面积。

14. 因为表面活性剂分子是由亲水的极性基团（如 $-COOH$，$-CONH_2$，$-OSO_3^-$，$-OH$ 等）和憎水的非极性基团（如碳氢基团）组成的有机化合物，极性基团与水分子有较大的吸引力，它的存在有利于其在水中的均匀分布；非极性基团与水分子的吸引力远小于水分子之间的吸引力，故它的存在有利于表面活性剂分子聚集在溶液表面或水-油两相界面，因此当表面活性剂溶于水时将会吸附在水的表面上，采取极性基团向着水，非极性基团指向空气（或油相）的表面定向，这种定向排列使水和另一相的接触面减小，从而引起水的表面张力显著降低。

二、填空题

1. 20℃、101.325kPa 下，把一半径 $r_1=5mm$ 的水珠分散成 $r_2=10^{-3}mm$ 的小水滴，则小水滴的数目为________个。此过程系统 $\Delta G=$________J。（已知20℃时，$\sigma(H_2O)=7.275\times10^{-2}N/m$）。

2. 20℃、101.325kPa 的大气压力下，在液体水中距液面 0.01m 处形成 $r=1mm$ 的小气泡时，气泡内气体的压力 $p=$____。

3. 同种液体，在一定温度下形成液滴、气泡和平面液体，对应的饱和蒸气压分别为 $p_{滴}$、$p_{泡}$ 和 $p_{平}$，若将三者按大小顺序排列应为________。

4. 将一玻璃毛细管垂直插入某液体中，若该液体对毛细管不润湿，则管内液面呈________形，产生的附加压力的方向指向________，管内液面________管外平液面。

5. 一般物质当温度升高时，表面张力________，达到________温度时，表面张力为零。

6. 室温下，水、汞的表面张力分别为 $\sigma(H_2O)=73mN/m$，$\sigma(Hg)=485mN/m$，水-汞的界面张力 $\sigma(H_2O/Hg)=375mN/m$，则水在 Hg 表面上的铺展系数 $\phi=$____________，表明水________在

Hg 表面上铺展。

7. 比较物理吸附与化学吸附的区别，并填入下表：

	物理吸附	化学吸附
吸附作用力		
吸附选择性		
吸附速度		
吸附分子层		
吸附热		
吸附稳定性		

8. 273K 时，已知某气体在固体吸附剂上的吸附服从 Langmuir 吸附规律，实验测得该气体在不同压力下的吸附量 V (STP)，以 P/V 对 P 作图，所得的直线斜率为 $6\times10^{-3}\mathrm{m}^{-3}$，截距为 $1.2\times10^{9}\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^{-3}$。则该气体在固体吸附剂上的吸附系数 $b=$________。

9. 在溶剂中加入某溶质 B，能使该溶液的表面张力增大，则该溶质的表面浓度________体相浓度，发生负吸附，该溶质为表面________物质。

10. 用箭头指出图 9-7 各点附加压力的方向

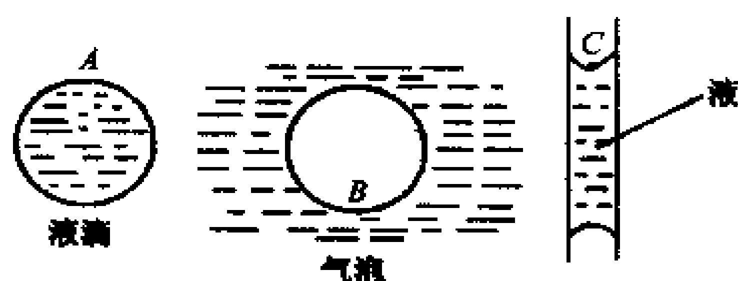


图 9-7 凹凸液面的附加压力

11. 液体的液滴愈小，饱和蒸气压愈____________；液体中的气泡愈小，气泡内的液体饱和蒸气压愈____________。

12. 兰格缪尔单分子层吸附理论的基本假设是____。

13. 25℃时，乙醇水溶液的表面张力 σ 随乙醇浓度 c 的变化关系为：

$\sigma/(10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}})=72-0.5(c/c^{\ominus})+0.2(c/c^{\ominus})^2$。若乙醇浓度为 $0.1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，乙醇的表面吸附量 $\Gamma=$________（式中 $c^{\ominus}=1.0\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$）。

14. 由于界面效应引起的亚稳状态有________，________，________，________。

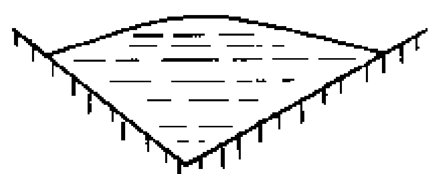


图 9-8 液体的接触角示意图

15. 汞在玻璃上的接触角为 θ，则表面张力 $\sigma_{g\text{-}s}$ 与 $\sigma_{l\text{-}g}$，$\sigma_{s\text{-}l}$ 间的关系为________。

16. 在一个锥形容器中放入一滴液体，如图 9-8 所示。试画出接触角 θ。因 θ____90°（填大于，小于或等于），则该液体对容器________润湿（填能或不能）。

17. 气体在固体表面吸附的 BET 公式是在兰格谬尔理论的基础上发展而得的，它与兰格谬尔理论的最主要区别是认为________________。

18. 某气体在固体吸附剂上的吸附服从兰格谬尔吸附规律，若在一定温度下已知该气体的吸附速率常数 $k_a=5\times10^{-2}\mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}$，脱附速率常数 $k_d=10^4\mathrm{s^{-1}}$，则吸附系数 b 应是________。

19. 已知乙醇和玻璃的接触角 $\theta<90°$，将玻璃毛细管下端插入乙醇中，平衡时管内液面呈________形，管中液面________管外液面，附加压力指向________。

20. 往液体①的表面滴加一滴与其不相溶的液体②，两种液体对空气③的表面张力分别为 $\sigma_{1,3}$ 和 $\sigma_{2,3}$，两种液体间的界面张力为 $\sigma_{1,2}$，则液体②在液体①上铺展的条件是________。

☆填空题答案

1. $n=1.25\times10^{11}$，$\Delta G=0.114\mathrm{J}$

2. $p=p_{大气}+\rho_1 gh+\Delta p=101568.5\mathrm{Pa}$

3. $p_{凸}>p_{平}>p_{凹}$

4. 凸形，液体，低于

5. 减小，临界温度

6. $\phi = 37\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} > 0$，　　表明水能在汞表面铺展。

7.

	物理吸附	化学吸附
吸附作用力	分子间力	化学键力
吸附选择性	无选择性	有选择性
吸附速度	快，不需活化能	较慢，需活化能
吸附分子层	多分子层	单分子层
吸附热	较小，与液化热相近	较大，与化学反应热相近
吸附稳定性	不稳定，易解吸	比较稳定，不易解吸

8. $b = 5 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$

9. 低于，负吸附，表面惰性物质。

10. 各点附加压力的方向如图 9-9 中箭头所示：

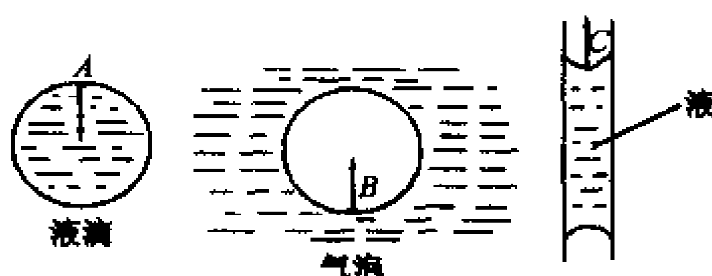


图 9-9　凹凸液面的附加压力答案

11. 愈大，　　愈小

12. ①固体表面是均匀的；
②吸附是单分子层的；
③相邻吸附质分子间无作用力；
④吸附与解吸达动态平衡。

13. $\Gamma = 18.6 \times 10^{-9}\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$

14. 过冷液体；过热液体；过饱和蒸气；过饱和溶液。

15. $\sigma_{g\text{-}l} = \sigma_{l\text{-}s} + \sigma_{g\text{-}l}\cos\theta$

16. 如图 9-10 所示。$\theta < 90°$，能润湿。

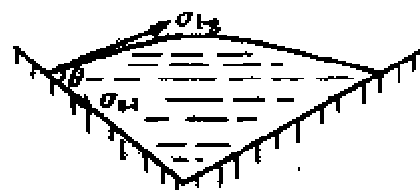


图 9-10　液体的接触角示意图解

17. 吸附是多分子层的。

18. $b=5\times10^{-6}\text{Pa}^{-1}$

19. 凹形，高于，气相

20. $\sigma_{1,3}>\sigma_{2,3}+\sigma_{1,2}$

三、选择题

1. 下列各式中，不属于纯液体表面张力定义式的是（　　）。

A. $\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}$　　B. $\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,V}$

C. $\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{S,p}$　　D. $\left(\frac{\partial A}{\partial A_s}\right)_{T,V}$

2. 下面关于 σ 的物理意义中不正确的是（　　）。

A. σ 是沿着与表面相切的方向，垂直作用于表面上单位长度线段上的紧缩力。

B. σ 是恒温，恒压下可逆的增加单位表面积所需的非体积功。

C. σ 是在一定的温度、压力下，单位表面积中的分子所具有的 Gibbs 函数值。

D. σ 是恒温，恒压下增加单位表面积所引起的系统 Gibbs 函数的增量

3. 溶液的表面吸附量 Γ 只能（　　）。

A. 为正值　　B. 为负值

C. 为零　　D. 不能确定

4. 在吸附过程中，以下热力学量的变化正确的是（　　）。

A. $\Delta G<0$，$\Delta H<0$，$\Delta S<0$　　B. $\Delta G>0$，$\Delta H>0$，$\Delta S>0$

C. $\Delta G<0$，$\Delta H>0$，$\Delta S>0$　　D. $\Delta G>0$，$\Delta H<0$，$\Delta S<0$

5. BET 吸附等温式中 V_m 的物理意义是（　　）。

A. 平衡吸附量　　B. 铺满第一层的吸附量

C. 饱和吸附量　　D. 无明确物理意义的常数

6. 下面关于固体表面吸附热的讨论，正确的是（　　）。

A. 吸附热取值可以为正，也可以为负

B. 同种吸附剂与吸附质之间，随着吸附过程的进行，覆盖度 θ 越大，则吸附热的绝对值越小

C. 物理吸附放出的热量大于化学吸附的

D. 吸附热的绝对值越大，吸附作用越弱

7. 某溶液中溶质 B 的浓度为 c_B(表面)$>c_B$(体相)，表明(　　)。

A. $d\sigma/dc>0$，$\Gamma_B>0$　　B. $d\sigma/dc<0$，$\Gamma_B>0$

C. $d\sigma/dc<0$，$\Gamma_B<0$　　D. $d\sigma/dc>0$，$\Gamma_B<0$

8. 下面关于表面活性剂的讨论，不正确的是（　　）。

A. 表面活性剂是能显著的降低水的表面张力的物质

B. 表面活性剂都是由亲水的极性基与憎水的非极性基组成

C. 表面活性剂的浓度超过某一特定值后，将在溶液内部形成胶团

D. 在水中加入表面活性剂时，吸附量 $\Gamma<0$

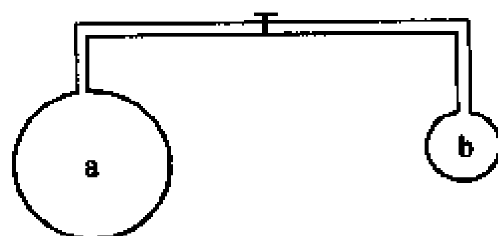
9. 在 A、B 两管分别吹出半径不同的两肥皂泡见下面示意图，当打开活塞将两管连通后，两肥皂泡将会（　　）。

A. a 泡变小，b 泡变大

B. a 泡变大，b 泡变小

C. 保持原状不变化

D. 两泡同时变大



10. 对兰格缪尔 (Langmuir) 吸附等温式 $\theta=\frac{bp}{1+bp}$下列说法正确的是（　　）。

A. 只适用于单分子层吸附

B. p 是吸附达到饱和时气相的压力

C. b 是吸附系数，它的大小表示了吸附速度的快慢

D. 对于一定的吸附系统，当温度升高时，b 值下降

11. 溶液的表面层对溶质发生吸附，当表面浓度<本体浓度，则(　　)。

A. 称为正吸附，与纯溶剂相比，溶液的表面张力 σ 降低

B. 称为无吸附，与纯溶剂相比，溶液的表面张力 σ 不变

C．称为负吸附，与纯溶剂相比，溶液的表面张力 σ 升高

D．称为负吸附，与纯溶剂相比，溶液的表面张力 σ 降低

12．在固体表面上对气体吸附的 BET 公式（　　）。

A．只能用于单层化学吸附

B．只能用于多层物理吸附

C．能用于单层化学、物理吸附

D．能用于多层化学、物理吸附

13．气体在固体上的吸附服从兰格缪尔等温方程时，饱和吸附量随温度上升而（　　）。

A．减小　　　　　　　　B．增大

C．不变　　　　　　　　D．不一定

14．等温等压下，将一定质量的水由一个大球分散为许多小水滴时，以下的物理量中保持不变的有（　　）。

A．表面吉布斯函数　　　　B．表面张力

C．液面上的附加压力　　　D．饱和蒸气压

15．在一支干净的水平放置的玻璃毛细管中部注入一滴纯水，形成一自由移动的液柱，然后用微量注射管向液柱左侧注入少量 KCl 水溶液，设润湿性质不变，则液柱将（　　）。

A．不移动　　　　　　　B．向右移动

C．向左移动　　　　　　D．无法确定

16．水在玻璃毛细管中上升的高度反比于（　　）。

A．空气的压力　　　　　B．毛细管半径

C．液体的表面张力　　　D．液体的粘度

17．微小晶体与普通晶体相比，以下说法中不正确的是（　　）。

A．微小晶体的蒸气压较大　B．微小晶体的熔点较低

C．微小晶体的溶解度较大　D．微小晶体的溶解度较小

18．对于一理想的水平液面，下列诸量中为零的是（　　）。

A．表面张力　　　　　　B．表面能

C．附加压力　　　　　　D．表面分子间作用力

19．用最大气泡压力法测定溶液表面张力的实验中，下述对实

验操作的规定中，不正确的是（　　）。

A. 毛细管壁必须严格清洗，保证干净

B. 毛细管垂直插入液体内部，每次浸入深度尽量保持不变

C. 毛细管口必须平整

D. 毛细管应垂直放置，管端刚好与液面相切

☆选择题答案

1. B	2. C	3. D	4. A
5. B	6. B	7. B	8. D
9. B	10. A，D	11. C	12. B
13. A	14. B	15. C	16. B
17. D	18. C	19. B	

四、综合应用题

1. 某单组分、气液两相共存的封闭系统，试证明下列关系式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\sigma-T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s}-p\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\sigma-T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$$

证明：①根据　$U=G+TS-pV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}+T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}-p\left(\frac{\partial V}{\partial A_s}\right)_{T,p}$$

由单组分系统热力学基本方程

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\sigma\mathrm{d}A_s$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\sigma,\ \left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s},\ \left(\frac{\partial V}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$$

$$\therefore\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\sigma-T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s}-p\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$$

②由 $H=G+TS$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}+T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}$$

由①得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\sigma,\ \left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$$

$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p} = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$

2. 证明当 $p \ll p_s$、且 $c \gg 1$ 时，BET 吸附等温式可还原为 Langmuir 吸附公式

证明：BET 公式为：$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{cV_m}\frac{p}{p_0}$

当 $p_0 \gg p$ 时，$p_0 - p \approx p_0$，等式两边同乘 p_0，得

$$\frac{p}{V} = \frac{p_0}{V_m c} + \frac{p}{V_m}\frac{c-1}{c}$$

又∵$c \gg 1$，$c-1 \approx c$，令 $p_0/c = 1/b$

$\therefore \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{p}{V_m}$

或$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{bp}{1+bp}$

3. 试依据热力学原理证明，同种液体形成的大小不同的两球形液滴与对应的平衡蒸汽压力间的关系满足如下公式：

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{RT\rho}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

证明：根据开尔文公式：

$$\ln\frac{p_r(2)}{p_{平}} = \frac{2\sigma M}{\rho RT r_2} \tag{1}$$

$$\ln\frac{p_r(1)}{p_{平}} = \frac{2\sigma M}{\rho RT r_1} \tag{2}$$

(1)－(2)得

$$\ln\frac{p_r(2)}{p_r(1)} = \frac{2\sigma M}{\rho RT}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

4. 已知水的表面张力 σ 与摄氏温度 t 的关系为 $\sigma = (7.564 \times 10^{-2} - 1.4 \times 10^{-4} t/℃)\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，试计算在 25℃、101.325kPa 下可逆地将一定量水的表面积增大 2cm^2 时，过程的表面功 W' 及 ΔG、ΔS 和 Qr。

解：$\sigma = (7.564 \times 10^{-2} - 1.4 \times 10^{-4} t/℃)\text{N}\cdot\text{m}^{-1} = 7.214 \times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

$W' = \sigma\Delta A = 7.214 \times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1} \times 2 \times 10^{-4}\text{m}^2 = 1.443 \times 10^{-5}\text{J}$

$\Delta G = W' = 1.443 \times 10^{-5}\text{J}$

由 $\text{d}G = -S\text{d}T + V\text{d}p + \sigma\text{d}A_s + \sum\mu_B\text{d}n_B$，在恒压，组成不变的条件下，有

$dG=-SdT+\sigma dA_s$

由 Maxwell 关系式：

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,n_B}=\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A,n_B}$$

$$\Delta S=\int_{S_1}^{S_2}dS=\int_{A_1}^{A_2}-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s,n_B}dA_s=-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s,n_B}\Delta A_s$$

$$\because\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A_s,n_B}=-1.4\times10^{-4}N\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$$

$\Delta S=1.4\times10^{-4}N\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}\times2\times10^{-4}m^2=2.8\times10^{-8}J\cdot K^{-1}$

$Q_r=T\Delta S=(25+273)\times2.8\times10^{-8}J=8.344\times10^{-6}J$

5. 将一直径为 0.1cm 的毛细管插入一稀溶液，管端深入液面 10cm。为使管口吹出气泡，所需气泡最大压力 Δp 为 11.6cm 水柱压力。试计算此溶液的表面张力。（设溶液的密度与纯水一样）

解：吹出气泡时，$p_g-p_l=\Delta p=\Delta hg\rho=\frac{2\sigma}{r}$

∵设 $\theta=0$。

$R=r=0.10/2\times10^{-2}m$

$\Delta h=(11.6-10)\times10^{-2}m$

$$\sigma=\frac{\Delta hg\rho r}{2}=\frac{(11.6-10)\times10^{-2}\times9.8\times10^3\times0.5\times10^{-3}}{2}=3.92\times10^{-2}N\cdot m^{-1}$$

6. 试估计在 101.325kPa 的大气压力下，在离水面 0.1m 的深处生成半径 $r=1\times10^{-6}m$ 的水蒸气泡时所需的温度。已知在 373K 时，水的表面张力 $\sigma=58.9\times10^{-3}N\cdot m^{-1}$，密度 $\rho=958.1kg/m$，$\Delta_r H_m=40658J/mol$。（σ，ρ，$\Delta_r H_m$ 近似不随温度变化）

解：100℃ 时，在水面 0.1m 深处产生 $r=1\times10^{-7}m$ 的水蒸气泡时所需克服的压力为：

$p_g=p_{大}+p_l+\Delta p$

$p_l=\rho gh=958.1kg\cdot m^{-3}\times9.8m\cdot s^{-2}\times0.1m=0.939kPa$

$\Delta p=2\sigma/r=[(2\times58.9\times10^{-3})/1\times10^{-6}]Pa=117.8\times10^3Pa=117.8kPa$

$p_g=101.325kPa+117.8kPa+0.939kPa=220.06kPa$

当水的饱和蒸气压至少达到它所需克服的压力时气泡才可生成，此时对应的温度可依据克-克方程计算：

$$\ln\frac{p_{沸}}{p_{平}}=-\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_r}-\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln\frac{220.06}{101.325}=-\frac{40658}{8.314}\left(\frac{1}{T_r}-\frac{1}{373.15}\right)$$

解得　$T_r=396.62\text{K}$

7. 17℃时大颗粒的1,2-二硝基苯在水中的溶解度为5.9×10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，1,2-二硝基苯固体与溶液的界面张力$\sigma=25.7\times10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，试计算直径$d=0.01\mu\text{m}$的1,2-二硝基苯在水中的溶解度。1,2-二硝基苯固体的密度$\rho=1.565\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$。

解：开尔文公式应用于晶体物质，有：$\ln\left(\frac{c_r}{c_{平}}=\frac{2\sigma M}{RT\rho}\times\frac{1}{r}\right)$

对大颗粒的二硝基苯，$c=c_{平}$，而对二硝基苯微粒，$c=c_r$代入题中数据，则

$$\ln\frac{c_r}{5.9\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=\frac{2\times25.7\times10^{-3}\times168\times10^{-3}}{1.565\times10^3\times8.314\times290}\times\frac{1}{0.01\times10^{-6}/2}$$

解得$c_r=9.33\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。

8. 氧化镁粒子的表面能吸附水中的硅酸盐，可以减少锅炉中沉积的硅酸盐垢皮，试由下列数据

m_{MgO}/mg·(kg 水)$^{-1}$	0	75	100	126	160	200
$c_{硅酸盐}$/mg·(kg 水)$^{-1}$	26.2	9.2	6.2	3.6	2.0	1.0

①应用弗罗因德利希公式作图，求出公式中的常数k和n。

②欲将硅酸盐减少至2.9mg·(kg 水)$^{-1}$，需多少MgO?

解：弗罗因得利希公式为$\frac{x}{m}=kc^n$，m为吸附剂MgO的量，x为被吸附物质硅酸盐的量，$x=c_0-c$，$c_0=26.2\text{mg}\cdot(\text{kg 水})^{-1}$，$c$为吸附达平衡时溶液的浓度，上式取对数即为

$$\lg\frac{x}{m}=n\lg c+\lg k$$

①从上列数据得$\lg\frac{x}{m}$及$\lg c$的值如下表：

c/mg·(kg 水)$^{-1}$	9.2	6.2	3.6	2.0	1.0
$\lg(c/\text{mg}\cdot\text{kg 水}^{-1})$	0.9638	0.7924	0.5563	0.3010	0
$\frac{x}{m}$	$\frac{17.0}{75}$	$\frac{20.0}{100}$	$\frac{22.2}{126}$	$\frac{24.2}{160}$	$\frac{25.2}{200}$
$\lg\frac{x}{m}$	−0.6446	−0.6990	−0.7540	−0.8203	−0.8996

作 $\lg\frac{x}{m}$- $\lg c$ 图

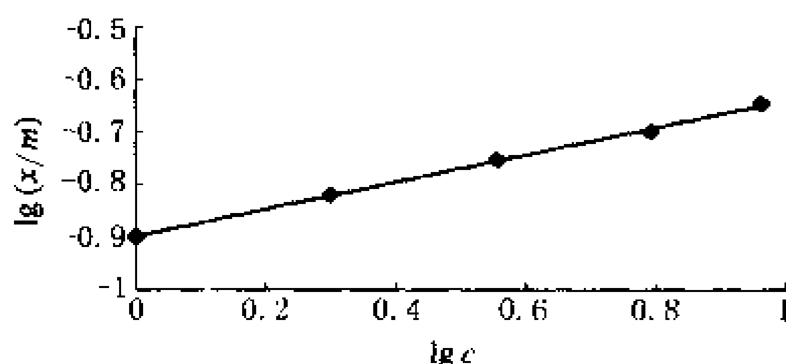


图 9-11　$\lg\frac{x}{m}$-$\lg c$ 线性关系图

由图 9-11 的截距和斜率求得 $k=0.126$，$n=0.260$。

②$\lg m=\lg x-\lg k-n\lg c$

若吸附达平衡时，硅酸盐的浓度减少至 2.9mg・(kg 水)$^{-1}$。

则 $\lg m=\lg(26.2-2.9)-(-0.8990)-0.26\lg 2.9$

$m=140\text{mg}\cdot(\text{kg 水})^{-1}$。

所以，欲将水中的硅酸盐减少至 2.9mg・(kg 水)$^{-1}$至少需加MgO140mg・(kg 水)$^{-1}$。

9. 已知在某活性炭样品上吸附 0.895cm^3N_2 时（已换算成 STP 状况），平衡压力 p 和温度 T 之数据如下：

T/K	194	225	273
p/kPa	466.1	1165	3587

试计算上述条件下，N_2 在活性炭上的吸附热 Q。

解：N_2 的临界温度为 126K，故可将 N_2 近似作为理想气体处理，当吸附量一定时，吸附热 Q 与平衡压力 p、平衡温度 T 之间的关系为

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=-\frac{Q}{RT^2}$$

其中 Q 为吸附热（因为吸附是放热过程，$Q<0$，但通常用正值表示，故克-克方程多加一负号），积分上式得：

$$\ln p=\frac{Q}{R}\times\frac{1}{T}+c$$

由所给数据可得 $\ln p$ 及$\frac{1}{T}$。

$\ln p$	6.144	7.061	8.185
$\frac{1}{T}\times10^{-3}$	5.155	4.444	3.663

作 $\lg p$-$\frac{1}{T}$图得一直线，如图 9-12 所示。

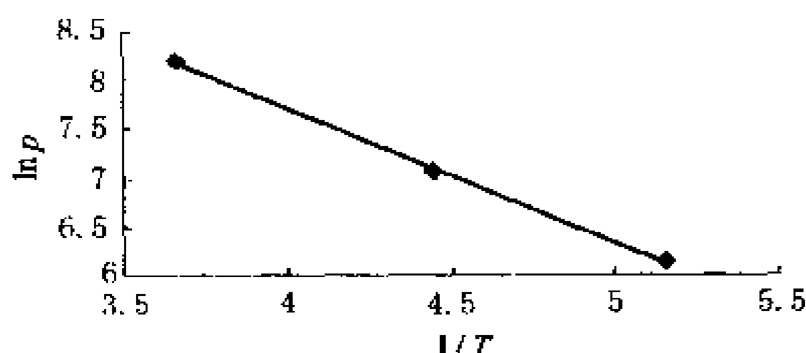


图 9-12 $\ln p$-$\frac{1}{T}$线性关系图

直线斜率$=\frac{Q}{R}=-13.8\times10^{3}$

$\therefore \quad Q=-13.8\times10^{3}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-115\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

吸附 $0.895\text{cm}^3 N_2$ 的吸附热为

$$-\frac{0.895}{22.4\times10^{3}}\times115\text{kJ}=-4.59\text{J}$$

10. 500K 时氧在某催化剂上的吸附服从兰格缪尔吸附等温式。达平衡时，测得氧的压力为 233.05kPa，吸附量 V 为 $24.2\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$（已换算成 273.15K、101.325kPa 条件下的体积）。已知氧在此时的吸脱附速率常数分别为 $0.475\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$和 36.73s^{-1}，求吸附达平衡时催化剂表面的覆盖率 θ 及饱和吸附量。

解：Langmuir 吸附等温式 $\theta=V/V_m=bp/(1+bp)$中

$$b=\frac{k_{吸}}{k_{脱}}=\frac{0.475\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{36.78\text{s}^{-1}}=1.29\times10^{-2}\text{kPa}^{-1}$$

$$\theta=\frac{24.2\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}}{V_m}=\frac{1.29\times10^{-2}\text{kPa}^{-1}\times233.05\text{kPa}}{1+1.29\times10^{-2}\times233.05}=0.75$$

则 $$V_m=\frac{24.2\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}}{0.75}=32.25\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$$

换算成物质的量：$\Gamma_{\infty}=\frac{32.25\text{dm}^{-3}\cdot\text{kg}^{-1}}{22.4\text{dm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}}=144\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

11. 77K 时某吸附剂吸附氮的结果如下：

p/p_0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	0.90	0.95
$V\times10^6/m^3$	2.11	2.70	3.40	4.20	4.80	5.31	6.72	8.03	11.80	20.5

其中，V 是指每克吸附剂吸附的氮气体积（标准状态下）。试绘出吸附等温线，并用 BET 法求出该吸附剂的比表面积。

解：BET 多层吸附等温式

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{c-1}{V_m c}\cdot\frac{p}{p_0}+\frac{1}{V_m c}$$

p 为吸附达平衡时被吸附气体的分压；V 为吸附达平衡时被吸附气体体积；p_0 为定温下被吸附气体的饱和蒸气压；V_m 为单层饱和吸附时被吸附气体的体积；c 为常数。从题给数据可得$\frac{p}{p_0}$和对应$\frac{p}{V(p_0-p)}$的值如下表：

p/p_0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	0.90	0.95
$\frac{p}{V(p_0-p)}\times10^{-4}/m^3$	0.967	1.95	3.27	5.95	8.93	12.55	22.3	49.8	76.3	92.7

当相对压力 $p/p_0<0.35$ 时，吸附服从 BET 公式。以$\frac{p}{V(p_0-p)}\times10^{-8}/m^3$-$\frac{p}{p_0}$作图 9-13 得一直线。

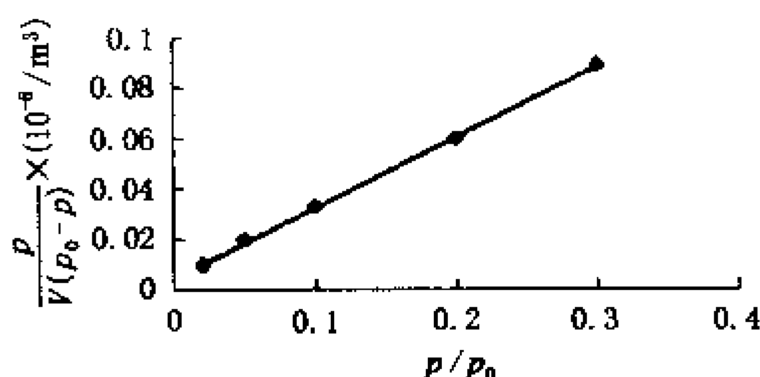


图 9-13 $\frac{p}{V(p_0-p)}$-$\frac{p}{p_0}$线性关系图

由图可得直线斜率$=0.2805\times10^6m^{-3}$

截距$=0.0046\times10^6m^{-3}$

$\therefore\quad V_m=(\text{斜率}+\text{截距})^{-1}=3.51\times10^{-6}m^3$

$c=(\text{斜率}/\text{截距})+1=62$

该催化剂的比表面积

$$A_m=\frac{V_mLa}{22.4\times10^{-3}m^3}=\frac{3.51\times10^{-6}\times6.023\times10^{23}\times16.2\times10^{-20}}{22.4\times10^{-3}}m^2\cdot g^{-1}$$

$$=15.3m^2\cdot g^{-1}$$

12. 在 298K 时，水中某溶质在汞-水界面上的表面吸附量（或表面过剩）服从公式 $\Gamma=8.30\times10^{-6}\frac{Bc}{1+Bc}mol\cdot m^{-2}$。已知经验常数 $B=5dm^3\cdot mol^{-1}$，汞水界面张力为 $\sigma_0=0.416J\cdot m^{-2}$，写出该溶液的浓度与界面张力的关系式，当溶液浓度 $c=0.1mol\cdot dm^{-3}$时，汞与溶液的界面张力为多少。

解：由溶液吸附的吉布斯等温式 $\Gamma=-\frac{c}{RT}\times\frac{d\sigma}{dc}$，与题给公式对比，得

$$-\frac{1}{RT}\times\frac{d\sigma}{dc}=8.30\times10^{-6}\frac{B}{1+Bc}mol\cdot m^{-2}$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma}d\sigma=-8.30\times10^{-6}mol\cdot m^{-2}\cdot RT\int_0^c\frac{d(1+Bc)}{(1+Bc)}$$

所以 $\sigma-\sigma_0=-0.02056\ J\cdot m^{-2}\ln(1+Bc)$

即 $\sigma=(0.416-8.338\times10^{-3})J\cdot m^{-2}=0.4077J\cdot m^{-2}$

13. 20℃ 时丁酸水溶液的表面张力可以表示为 $\sigma=\sigma_0-a\ln(1+bc)$，其中 σ_0 为纯水的表面张力，a，b 为常数，试求①该溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系式；②当浓度达到 $bc\gg1$ 时 Γ 等于多少？（已知 $a=13.1\times10^{-3}N\cdot m^{-1}$），③计算在液面上丁酸分子的截面积。

解：① $\sigma=\sigma_0-a\ln(1+bc)$

$$\frac{d\sigma}{dc}=-a\frac{d\ln(1+bc)}{dc}=-\frac{ab}{1+bc}$$

代入吉布斯公式得

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\times\frac{d\sigma}{dc}=\frac{c}{RT}\times\frac{ab}{1+bc}$$

②当 $bc\gg1$ 时，$1+bc\approx bc$

上式变为

$$\Gamma=\frac{c}{RT}\times\frac{ab}{bc}=\frac{a}{RT}=\Gamma_\infty=\frac{13.1\times10^{-3}}{8.314\times293.15}=5.375\times10^{-6}mol\cdot m^{-2}$$

此时表面吸附量与浓度无关，即达饱和吸附。

③液面上丁酸分子截面积

$$A = \frac{1}{\Gamma} \times \frac{1}{L} = \frac{RT}{a} \times \frac{1}{L}$$

$$= \frac{8.314 \times 293.15}{13.1 \times 10^{-3}} \times \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} \mathrm{m}^2$$

$$= 3.08 \times 10^{-19} \mathrm{m}^2$$

14. 在某温度下，铜粉对氢气的吸附是单分子层吸附，并测得每千克铜粉表面吸附氢气的量 Γ 与氢气的平衡压力 p 的关系式为：

$$\Gamma/\mathrm{mol \cdot kg^{-1}} = \frac{0.0607 p/\mathrm{Pa}}{0.5 + p/\mathrm{Pa}}$$

试求该温度下氢气在铜粉表面上的饱和吸附量 Γ_∞ 及覆盖率 $\theta = 1/2$时，氢气的平衡分压。

解：对比兰格缪尔吸附等温式 $\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{bp}{1 + bp}$ 可见吸附系数 $b = 2\mathrm{Pa}^{-1}$，所以

$$\Gamma_\infty = 0.0607 \qquad \Gamma = \frac{0.0607 \times 2p/\mathrm{Pa}}{1 + 2p/\mathrm{Pa}}$$

因为 $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{2p/\mathrm{Pa}}{1 + 2p/\mathrm{Pa}} = \frac{1}{2}$ 所以 $p = \frac{1}{2}\mathrm{Pa}$

15. 设水油界面处有半径为 0.1mm 的玻璃毛细管，如图 9-14 所示，$h = 4\mathrm{cm}$，油的密度为 0.80g/cm^3，玻璃-水-油的接触角为 40°。试计算油-水的界面张力。

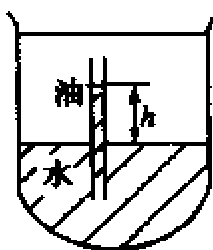


图 9-14 毛细现象示意图

解：由毛细管升高公式

$$\frac{2\sigma}{r} = \Delta\rho g h$$

当曲率半径 r 用毛细管半径 $R/\cos\theta$ 取代时，有

$$\frac{2\sigma}{R}\cos\theta = (\rho - \rho')gh$$

$$\therefore \sigma = \frac{R(\rho - \rho')gh}{2\cos\theta}$$

代入数据：

$$\sigma = \frac{0.1 \times 10^{-3}\mathrm{m} \times (1 - 0.8) \times 10^3 \mathrm{kg \cdot m^{-3}} \times 9.8\mathrm{m \cdot s^{-2}} \times 4 \times 10^{-2}\mathrm{m}}{2\cos 40°}$$

$$= 0.5117 \times 10^{-2} \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

16. 内半径分别为 0.600mm 和 0.400mm 的两支毛细管同时插入与空气（$\rho_1=0.001\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$）接触的某液体（$\rho_2=0.901\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$）中，两支毛细管中的毛细升高之差为 1.0cm，假定接触角 $\theta=0$，试求该液体的表面张力 σ。

解：由毛细管升高法测液体表面张力的公式 $\sigma=\dfrac{(\rho_2-\rho_1)ghr}{2\cos\theta}$ 知，不同粗细的同质毛细管插入同一液体，温度一定时，应有 $h_1r_1=h_2r_2$，又 $r_1=0.6\text{mm}$，$r_2=0.4\text{mm}$，$h_2-h_1=1\times10^{-2}\text{m}$，可解得 $h_2=3\times10^{-2}\text{m}$，当 $\theta=0$ 时

$$\sigma=\frac{(\rho_2-\rho_1)\ gh_2r_2}{2}$$

$$=\frac{(0.901-0.001)\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\times3\text{cm}\times980\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\times0.04\text{cm}}{2}$$

$$=52.9\times10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

17. 室温下已知 $\sigma_{水}=73\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$，$\sigma_{汞}=485\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$，$\sigma_{辛醇}=27\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$，$\sigma_{水\text{-}汞}=375\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$，$\sigma_{水\text{-}辛醇}=9\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$，$\sigma_{汞\text{-}辛醇}=348\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$，试求水在汞面，辛醇面和汞-辛醇界面上的起始展开系数。

解：

$$\begin{aligned}\phi_{水\text{-}汞}&=\sigma_{汞}-\sigma_{水}-\sigma_{水\text{-}汞}\\&=(485-73-375)\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\\&=37\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{水\text{-}辛醇}&=\sigma_{辛醇}-\sigma_{水}-\sigma_{水\text{-}辛醇}\\&=(27-73-9)\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\\&=-55\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{汞\text{-}水\text{-}辛醇}&=\sigma_{汞\text{-}辛醇}-\sigma_{水\text{-}汞}-\sigma_{水\text{-}辛醇}\\&=(348-375-9)\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\\&=-36\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\end{aligned}$$

18. 某人通过实验，在 25℃ 时将某非离子表面活性剂稀水溶液表面（面积为 300cm^2）刮下一薄层，体积共 2cm^3，测得其中含非离子表面活性剂 $4.013\times10^{-5}\text{mol}$，而 2cm^3 的原溶液中含 $4.000\times10^{-5}\text{mol}$。作合理的简化假设，以计算该溶液的表面张力。

解：该溶液的表面吸附量 $\Gamma=\dfrac{n-n^*}{A}$

所以 $\Gamma = \frac{(4.013-4.000)\times 10^{-5}\text{mol}}{300\times 10^{-4}\text{m}^2} = 4.33\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$

由于该溶液浓度很低，简化假设认为 σ-c 关系为直线，即 $\sigma=\sigma_0-Bc$

所以
$$\frac{d\sigma}{dc}=-B$$

代入吉布斯方程：

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}=\frac{BC}{RT}=\frac{\sigma_0-\sigma}{RT}=4.33\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

所以 $\sigma=\sigma_0-\Gamma RT$

查得 25℃ 时纯水的表面张力 $\sigma_0=72.8\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。

则 $\sigma=(72.8\times 10^{-3}-4.33\times 10^{-6}\times 8.314\times 298)\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

$=6.206\times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

19. 已知 O_3 在某固体表面上的吸附符合 Langmuir 模型，写出下列两种情况下压力与覆盖度的关系式：

①吸附时不发生离解过程；

②吸附时离解成 O_2+O。

解：

①不发生解离过程的 Langmuir 吸附公式为：$\theta=\frac{bp}{1+bp}$

式中 θ 为覆盖率，p 为气体的平衡压力，b 为吸附系数。

②当发生双位解离吸附时，Langmuir 公式应表为：$p=\frac{\theta^2}{b(1-\theta)^2}$ 或 $\theta=\frac{(bp)^{\frac{1}{2}}}{1+(bp)^{\frac{1}{2}}}$

20. 20℃ 时苯的表面张力 $\sigma=28.9\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$，摩尔体积 $V_m=89.2\times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算苯蒸汽在一个半径为 10nm 的圆形毛细管中开始凝聚时的相对压力。假设苯在该固体上的接触角 $\theta=0$。

解：发生毛细凝聚时毛细管中的液体饱和蒸气压与毛细管半径的关系服从 Kelvin 公式：$\ln\frac{p_r}{p_0}=-\frac{2\sigma V_m\cos\theta}{RTr}$

由题意知，$\theta=0$，$\cos\theta=1$，代入 V_{m}、r 数据

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=-\frac{2\times 28.9\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\times 89.2\times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 293.15\text{K}\times 10\times 10^{-9}\text{m}}=-0.2115$$

则开始凝聚时的相对压力

$$\frac{p_r}{p_0} = e^{-0.2115} = 0.81$$

21．某多孔性吸附剂在−195.8℃时吸附N_2，求得比表面积$A = 197m^2 \cdot g^{-1}$，在$p/p_0 \to 1$时吸附量为$V_m = 1.03 \times 10^{-4}$ $m^3 \cdot g^{-1}$（指0℃，101.325kPa下气体的体积），液氮的密度$\rho = 805$ $kg \cdot m^{-3}$，设吸附剂的孔都是两端开口的圆柱形孔，试求该吸附剂的平均孔半径。

解：设吸附剂的孔半径为r，孔的总长度为l，忽略吸附剂的外表面积，则每克吸附剂孔的总表面积为：

$$2\pi rl = A = 197m^2 \cdot g^{-1} \quad (1)$$

令每克催化剂吸附N_2的量为Wg，N_2的摩尔质量$M=28$，则

$$pV_m = \frac{W}{M}RT$$

从而 $$W = \frac{MpV_m}{RT} = \frac{28 \times 101325 \times 1.03 \times 10^{-7}}{8.314 \times 273} = 0.129 \times 10^{-3}kg$$

假设吸附饱和后，吸附剂的孔是被液氮充满，因而每克吸附剂所吸附液氮的体积为

$$V = \frac{W}{\rho} = \frac{0.129 \times 10^{-3}}{805} = 0.160 \times 10^{-6}m^3 \cdot g^{-1}$$

此体积也就是每克吸附剂孔的总体积，故有

$$\pi r^2 l = V = 0.160 \times 10^{-6}m^3 \cdot g^{-1} \quad (2)$$

由式(1)和式(2)得

$$r = 1.62nm$$

22．设两个玻璃片中夹有一个扁圆形水滴（见图9-15）。玻璃与水滴的接触角$\theta=0$，两个玻璃片被水滴吸得很紧，现知$r_1=1.0\times$

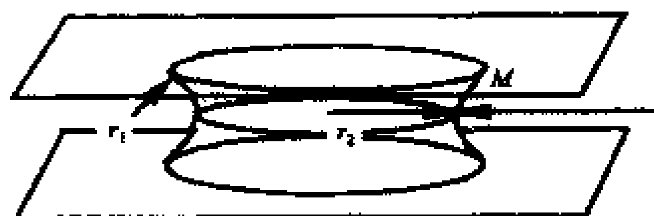


图9-15 实验示意图

10^{-6}m，$r_2=2.0\times10^{-2}$m，水的表面张力 $r=7.3\times10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，求图上 M 点处的附加压力 Δp

解：该液滴在 M 点处呈马鞍形，曲率半径对 r_1 为负，r_2 为正。

由 Laplace 方程基本式得：

$$\Delta p=\sigma\left(-\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)=7.3\times10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}(-1.0\times10^{6}+0.5\times10^{2})\text{m}$$

$$=7.3\times10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}(-9.9995\times10^{5})\text{m}\approx-7.3\times10^{-4}\text{N}$$

第十章　化学动力学基础

基　本　要　求

- 了解化学动力学中的基本概念及术语。
- 掌握各类简单级数反应速率方程及其应用。
- 理解复合反应的动力学特征以及反应级数的确定。
- 掌握阿累尼乌斯方程及其应用；了解活化能及指前因子的定义和物理意义。
- 掌握根据反应机理，运用平衡态近似法及稳态近似法推导反应速率方程。
- 了解简单碰撞理论的基本思想和结果；理解经典过渡状态理论的基本思想、基本公式及有关概念。

学　习　要　点

一、基本概念

1. 化学反应速率的表示方法

对任意反应　　$aA+bB = lL+mM$

通常用单位时间单位体积内发生的反应进度来表示反应速率，即

$$v=\frac{d\xi}{Vdt} \qquad \text{因为 } d\xi=\frac{dn_B}{v_B}$$

所以

$$v=\frac{dn_B}{v_B V dt}$$

对恒容反应，则

$$v=\frac{dc_B}{\nu_B dt}$$

上述反应速率可表示为

$$v=-\frac{dc_A}{a dt}=-\frac{dc_B}{b dt}=\frac{dc_L}{l dt}=\frac{dc_M}{m dt}$$

各物的反应速率可表示为

$$v_A=-\frac{dc_A}{dt} \quad v_B=-\frac{dc_B}{dt} \quad v_L=\frac{dc_L}{dt} \quad v_M=\frac{dc_M}{dt}$$

根据反应计量方程式，各反应速率之间有如下关系

$$v=\frac{v_A}{a}=\frac{v_B}{b}=\frac{v_L}{l}=\frac{v_M}{m}$$

2. 反应机理、基元反应和复合反应

反应物转变为产物所经历的具体途径称为反应机理或反应历程。

由反应物微粒（分子、原子、离子、自由基等）以一步直接实现的反应称为基元反应，也称为简单反应。

由两个或两个以上基元反应组成的反应，称为复合反应或非基元反应。一般所写的化学反应式，只表示反应物与产物的计量关系，它们多数是复合反应。

3. 质量作用定律与一般速率方程

对于基元反应　$aA+bB+\cdots\rightarrow lL+mM$

其速率方程式为：

$$\frac{-dc_A}{dt}=kc_A^a c_B^b\cdots$$

即基元反应的速率与各反应物浓度的幂乘积成正比，其中各浓度的方次为反应方程中相应组分的化学计量数，这就是质量作用定律。它只适用于基元反应或简单反应。

对一般复合反应　$aA+bB+\cdots\rightarrow lL+mM$

其速率方程通常也写成

$$\frac{-dc_A}{dt}=kc_A^\alpha c_B^\beta\cdots$$

但其中 α、β 由实验确定。

速率方程中的比例常数 k，称反应速率常数，它相当于各有关浓度均为单位浓度时的反应速率，关于速率常数 k，应注意一下几点：

（1）不同反应，其 k 值不同，它的单位视速率方程而定；

（2）对同一反应，k 与反应的温度及催化剂有关，当温度及催化剂指定时，k 为常数，与反应物浓度无关；

（3）对同一反应，速率常数因反应速率表示方法的不同而具有不同的值。

如上述反应速率可分别用反应组分 A、B、L、M 浓度变化来表示

$$\frac{-dc_A}{dt}=k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta}$$

$$\frac{-dc_B}{dt}=k_B c_A^{\alpha} c_B^{\beta}$$

$$\frac{dc_L}{dt}=k_L c_A^{\alpha} c_B^{\beta}$$

$$\frac{dc_M}{dt}=k_M c_A^{\alpha} c_B^{\beta}$$

因为 $$-\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt}=-\frac{1}{b}\frac{dc_B}{dt}=\frac{1}{l}\frac{dc_L}{dt}=\frac{1}{m}\frac{dc_M}{dt}$$

所以 $$\frac{k_A}{a}=\frac{k_B}{b}=\frac{k_L}{l}=\frac{k_M}{m}$$

4. 反应级数与反应分子数

当反应速率方程是幂乘积的形式时，

$$\frac{-dc_A}{dt}=k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta}\cdots$$

式中各浓度的方次 α 和 β 等，分别称为反应组分 A 和 B 的级数，即对 A 为 α 级，对 B 为 β 级，总反应级数 $n=\alpha+\beta+\cdots$。

反应级数是对宏观化学反应而言的，根据反应的复杂性，反应级数可是零、正、负整数或分数。当速率方程较复杂，不能适合浓度幂乘积的形式时，例：$H_2+Br_2 \longrightarrow 2HBr$

速率方程为：

$$-\frac{\mathrm{d}c_{H_2}}{\mathrm{d}t}=\frac{kc_{H_2}c_{Br_2}^{1/2}}{1+k'\frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}}$$

则反应级数无意义。

对基元反应：

(1) 反应分子数与反应式的计量系数一致；

(2) 反应分子数与反应级数一般是等同的，但当反应组分中有的物质大量过剩时，会使其级数发生改变，例，A+B ⟶C，若A保持大量过剩，则A浓度可近似作为常数合并在速率常数中，整个反应就近似为一级，这时反应称为准一级反应；

(3) 反应分子数或级数只可能是1、2、3，大于三分子的基元反应迄今还未发现。

对复合反应：

(1) 无反应分子数概念；

(2) 反应级数与反应式的计量系数无关；

(3) 级数可正、负、分数。

二、简单级数反应

反应的级数为零、一、二、三级反应时，称为简单级数反应。

1. 零级反应

反应速率与反应物浓度的零次方成正比，称为零级反应。

$$\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=k$$

不定积分：$c_A=-kt+B$

定积分：$c_{A,0}-c_A=kt$

转化率达到50%所需时间，称为半衰期$t_{1/2}$。

$$t_{1/2}=\frac{c_{A,0}}{2k}$$

零级反应的特点：

(1) 速率常数k的因次为（浓度）·（时间）$^{-1}$；

(2) c_A-t直线关系，斜率$=-k$；

(3) 半衰期与初始浓度成正比。

2. 一级反应

反应速率与反应物浓度的一次方成正比的反应，称为一级反应。

$$\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=kc_A$$

不定积分： $\ln\frac{c_A}{[c]}=-kt+B$

定积分： $\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}=kt$

半衰期： $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}$。

一级反应的特点：

(1) 速率常数 k 的因次为 (时间)$^{-1}$；

(2) $\ln\frac{c_A}{[c]}$-t 直线关系，斜率$=-k$；

(3) 半衰期与初始浓度无关。

3. 二级反应

反应速率与反应物浓度的二次方成正比的反应，称为二级反应。有以下两种情况。

(1) 反应物为一种物质，例：$a\mathrm{A}\longrightarrow$产物

$$\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=kc_A^2$$

(2) 反应物为两种物质，例：$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}\longrightarrow$产物

$$\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=kc_Ac_B$$

若$\frac{c_{A,0}}{c_{B,0}}=\frac{a}{b}=\frac{c_A}{c_B}$，则

$$\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=kc_A\left(\frac{b}{a}c_A\right)=k'c_A^2$$

对上述两种情况的速率方程，其不定积分为

$$\frac{1}{c_A}=kt+B$$

定积分为 $$\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A,0}}=kt$$

半衰期 $$t_{1/2}=\frac{1}{kc_{A,0}}$$

二级反应的特点是：

(1) 速率常数 k 的因次为（浓度）$^{-1}$·（时间）$^{-1}$；

(2) $\frac{1}{c_A}$-t 直线关系，斜率$=k$；

(3) 半衰期与初始浓度成反比。

对于第二种情况，若$\frac{c_{A,0}}{c_{B,0}}\neq\frac{a}{b}$，设 y 表示反应物 A 消耗的浓度，则此时反应物 B 消耗的浓度为$\frac{by}{a}$，于是

$c_A=c_{A,0}-y$，$c_B=c_{B,0}-\frac{by}{a}$，速率方程为：

$$-\frac{dc_A}{dt}=\frac{dy}{dt}=k(c_{A,0}-y)(c_{B,0}-\frac{b}{a}y)$$

若 $a=b$，则上式积分式为：

$$\frac{1}{c_{A,0}-c_{B,0}}\ln\frac{c_{B,0}(c_{A,0}-y)}{c_{A,0}(c_{B,0}-y)}=kt$$

两种反应物计量系数相同而初始浓度不等的二级反应的特点是：

(1) 速率常数 k 的因次为（浓度）$^{-1}$·（时间）$^{-1}$；

(2) 以 $\ln\frac{c_{B,0}(c_{A,0}-y)}{c_{A,0}(c_{B,0}-y)}$对 t 作图为一直线，直线斜率为 k（$c_{A,0}-c_{B,0}$）；

(3) 因A、B 的半衰期各不相同，故整个反应的半衰期无意义。

4. n 级反应

仅讨论反应速率与反应物浓度有下列形式的 n 级反应

$$\frac{-dc_A}{dt}=kc_A^n$$

具有上述通式的反应有下面几种情况：

(1) 只有一种反应物；

（2）除一种反应物（如 A）外，其余组分保持大量过剩（如 c_B 或 $c_C \gg c_A$），这些过剩组分在反应中浓度几乎不变可看为常数，故

$$\frac{-dc_A}{dt}=k' c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma}=k c_A^{\alpha}$$

（3）若各组分初始浓度之比等于计量系数之比，即

$$\frac{c_{A,0}}{a}=\frac{c_{B,0}}{b}=\frac{c_{C,0}}{c}$$

则反应在任一瞬间满足 $\frac{c_A}{a}=\frac{c_B}{b}=\frac{c_C}{c}$

所以

$$\frac{-dc_A}{dt}=k' {c_A}^{\alpha} {c_B}^{\beta} {c_C}^{\gamma}=k' {c_A}^{\alpha}\left(\frac{b}{a}c_A\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}c_A\right)^{\gamma}$$

$$=k c_A^{\alpha+\beta+\gamma}=k c_A^n$$

上述速率方程的不定积分为：

$$\frac{1}{{c_A}^{n-1}}=(n-1)kt+B$$

定积分为：

$$\frac{1}{{c_A}^{n-1}}-\frac{1}{{c_{A,0}}^{n-1}}=(n-1)kt \qquad (n\neq 1)$$

半衰期：

$$t_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k{c_{A,0}}^{n-1}} \qquad (n\neq 1)$$

n 级反应的特点：

（1）速率常数 k 的因次为（浓度）$^{1-n}$ · （时间）$^{-1}$；

（2）$\frac{1}{{c_A}^{n-1}}$-t 直线关系，斜率 $=(n-1)k$；

（3）半衰期与初始浓度 $c_{A,0}^{n-1}$ 成反比。

三、反应级数的测定

1. 积分法

利用速率方程的积分式来确定反应级数的方法，称为积分法。

（1）尝试法

将实验所得的数据（不同反应时刻所对应的反应物或产物的浓

度）分别代入各级动力学方程的积分式，计算其 k 值，当某级数公式能使 k 基本为一常数时，则该公式的级数即为反应的级数。

（2）图解法

根据各级反应时间与浓度的直线关系，分别检验实验数据，从而确定反应级数。

（3）半衰期法

对速率方程为 $\frac{-dc_A}{dt}=kc_A^n$

在一定温度条件下，如果已知初始浓度为 c'_{A_0} 时的半衰期为 $t'_{1/2}$，初始浓度为 c''_{A_0} 时的半衰期为 $t''_{1/2}$，则有

$$n=1+\frac{\lg \frac{t''_{1/2}}{t'_{1/2}}}{\lg \frac{c'_{A,0}}{c''_{A,0}}}$$

此法不限于反应进行到1/2，也可以取反应进行到 1/3，1/4…的时间来计算。

2. 微分法

利用速率方程的微分式来确定反应级数的方法，称为微分法。

$$\frac{-dc_A}{dt}=kc_A^n$$

由实验数据所得的 c_A-t 图，求取各不同 c_A 所对应的斜率 $\left(\frac{-dc_A}{dt}\right)$，再根据速率方程的微分通式取对数，即

$$\lg\left(\frac{-\frac{dc_A}{[c]}}{\frac{dt}{[t]}}\right)=\lg\frac{k}{[k]}+n\lg\frac{c_A}{[c]}$$

在一定温度下，k、n 为常数，以 $\lg\left(\frac{-\frac{dc_A}{[c]}}{\frac{dt}{[t]}}\right)$ 对 $\lg\frac{c_A}{[c]}$ 作图得一直线，直线斜率为 n、截距为 $\lg\frac{k}{[k]}$。

四、温度对反应速率的影响

粗约估计温度对反应速率的影响，可通过范特霍夫（Van't Hoff）规则：

$$\frac{k_{t+10n}}{k_t}=\gamma^n \qquad (10\text{-}1)$$

式中　n 为温度每升高 10 ℃，n 就增加 1；γ 为速率的温度系数，在 2～4 范围内。

k 与 T 较为准确的定量关系是阿累尼乌斯（Arrhenius）方程：

$$k=k_0\mathrm{e}^{\frac{E_a}{RT}}$$

微分式：
$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{E_a}{RT^2}$$

不定积分：
$$\ln k=\frac{-E_a}{RT}+B$$

定积分：
$$\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

从微分式可看出，$\ln k$ 随温度的变化率与活化能成正比，即反应活化能越大，其速率常数对温度越敏感。

在使用阿累尼乌斯方程时，应注意两点：

（1）活化能 E_a 与频率因子 k_0 一般都看做与温度 T 无关；

（2）不仅适用于基元反应，也适用于复合反应，此时 E_a 为表观活化能。



因为
$$\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T}=\frac{E_{a1}}{RT^2}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_{-1}}{\mathrm{d}T}=\frac{E_{a-1}}{RT^2}$$

两式相减
$$\frac{\mathrm{d}\ln\frac{k_1}{k_{-1}}}{\mathrm{d}T}=\frac{E_{a1}-E_{a-1}}{RT^2}$$

平衡常数
$$K_c=\frac{k_1}{k_{-1}}$$

对恒容反应 $$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta U}{RT^2}$$

所以 $$\Delta U=E_{a1}-E_{a-1}$$

表明对于恒容反应，正逆反应的活化能之差，等于恒容热效应。

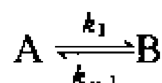
对同一反应，不同温度，同一初始浓度，同一转化率，有关系：

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{t_2}{t_1}$$

五、复合反应

1. 对行反应

正向与逆向同时进行的反应，称为对行反应。对正逆反应都是一级的对行反应：



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

正反应速率：$v_{正}=k_1c_A$

逆反应速率：$v_{逆}=k_{-1}c_B$

总反应速率为正逆反应速率之差：

$$v=-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=k_1c_A-k_{-1}c_B$$

因为 $$c_B=c_{A,0}-c_A$$

所以 $$-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=k_1c_A-k_{-1}(c_{A,0}-c_A)$$

$$=(k_1+k_{-1})c_A-k_{-1}c_{A,0}$$

反应达平衡时 $$K=\frac{k_1}{k_2}=\frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{c_{A,e}}$$

所以 $$k_{-1}c_{A,0}=(k_1+k_{-1})c_{A,e}$$

则 $$-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=(k_1+k_{-1})(c_A-c_{A,e})$$

积分得 $$\ln\frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{c_A-c_{A,e}}=(k_1+k_{-1})t$$

当对行反应完成平衡浓度浓度差的一半，即

$$c_A=\frac{1}{2}(c_{A,0}-c_{A,e})+c_{A,e}=\frac{1}{2}(c_{A,0}+c_{A,e})$$

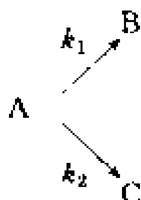
时，所需的时间为半衰期：

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_{-1}}$$

与初始浓度 $c_{A,0}$ 无关。

2. 平行反应

相同反应物同时进行两个或两个以上不同的反应，生成不同的产物，这类反应称为平行反应。



若均为一级反应，反应物 A 的消耗速率为

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_1c_A+k_2c_A=(k_1+k_2)c_A$$

积分得

$$\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}=(k_1+k_2)c_A \quad (1)$$

产物 B、C 的生成速率为

$$\frac{dc_B}{dt}=k_1c_A,\quad \frac{dc_C}{dt}=k_2c_A$$

两式相比，可得

$$\frac{dc_B}{dc_C}=\frac{c_B}{c_C}=\frac{k_1}{k_2} \quad (2)$$

式（1）、式（2）联立可求出 k_1 和 k_2。

3. 连串反应

若反应要经过几个连续基元过程才能完成，前一步的产物就是后一步的反应物，这种连续进行的反应称为连串反应或连续反应。


对简单的连串反应 $A\xrightarrow{k_1}B\xrightarrow{k_2}C$

速率公式为

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_1c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt}=k_1c_A-k_2c_B$$

$$\frac{\mathrm{d}c_C}{\mathrm{d}t}=k_2c_B$$

解上列速率方程，可求得组分 A、B、C 的浓度随时间变化的关系式：

$$c_A=c_{A,0}\cdot e^{-k_1t}$$

$$c_B=\frac{k_1c_{A,0}}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})$$

$$c_C=c_{A,0}\left[1-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right]$$

根据极值条件，能求得当组分 B 的浓度处于极大值的时间：

$$t_m=\frac{\ln\frac{k_1}{k_2}}{k_1-k_2}$$

将此 t_m 代入 c_B 式中，得

$$c_{B,m}=c_{A,0}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}$$

六、复合反应速率的近似处理

对于复合反应，在根据其反应机理来建立速率方程时，常采用两种近似处理方法，即平衡态近似与稳态（或定态）近似法。

1. 平衡态近似法

在反应机理中，若其中有一个或几个可逆反应处于快速平衡，随后紧接着是一个速率控制步骤，则可利用平衡常数与各物质的浓度关系，求出中间物与反应物的浓度关系，然后将它们代入速率控制步骤的速率方程中，得到所需反应的速率方程。

例：　　反应 $2NO+H_2 \longrightarrow N_2O+H_2O$

机理 $2NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2$（快速平衡）

$N_2O_2+H_2 \xrightarrow{k_2} N_2O+H_2O$（慢）

因为第一个反应是快速平衡，则有

$$k_1c_{NO}^2=k_{-1}c_{N_2O_2}$$

$$c_{N_2O_2}=\frac{k_1}{k_{-1}}c_{NO}^2$$

第二个反应是慢反应，决定整个反应速率，故其速率方程：

$$\frac{dc_{N_2O}}{dt}=k_2c_{N_2O_2}c_{H_2}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}c_{NO}^2c_{H_2}$$

2．稳态近似法

反应过程中，若反应中间物很活泼（例如，总反应式中不出现的自由基、自由原子或活化络合物等），它们在反应过程中一产生就立即发生反应，故在反应中不会累积起来，与反应物或产物的浓度相比，它们的浓度很低，可近似地看做不随时间变化，即中间物的生成与消耗速率相等，这就是稳态（或定态）近似。利用稳态近似，可得到中间物浓度与反应物或产物浓度的关系，从而就能得到总反应的动力学方程式。



若 $k_2 \gg k_1$（B 很活泼），则按稳态法：

$$\frac{dc_B}{dt}=k_1c_A-k_2c_B=0$$

所以

$$c_B=\frac{k_1}{k_2}c_A$$

速率方程：

$$\frac{dc_C}{dt}=k_2c_B=\frac{k_1k_2}{k_2}c_A=k_1c_A$$

需注意，对某反应有时有几个设想的机理，都能导出与宏观动力学一致的速率方程，其机理是否可靠，必须由其他实验加以验证。

七、反应速率理论

如何从理论上来计算基元反应的速率常数，目前主要有两个理论。

1．碰撞理论

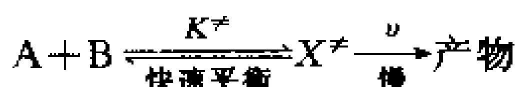
碰撞理论是在分子运动论的基础上建立起来的，碰撞理论可概括为：(1) 两个反应物分子必须碰撞才能发生反应；(2) 只有当两个反应物碰撞的能量超过某一定值（临界能 E_C）时，碰撞后才可能发生反应；(3) 反应速率（即单位时间单位体积内发生反应的分子数）＝（单位时间单位体积内的碰撞次数）$\times q$，q 为分子间碰撞有

效分数。

$$v = Z_{AB} \cdot q = Z_{AB} e^{-\frac{E_C}{RT}}$$

2. 过渡状态理论

过渡状态理论基本点是：反应物分子要进行反应，首先要经过一个中间过渡状态，即形成一个不稳定活化络合物，此活化络合物一方面迅速与反应物达到平衡，另一方面也可能分解为产物，而活化络合物以每秒 ν 次的频率分解为产物，表示为：



$$A + B \underset{快速平衡}{\overset{K^{\neq}}{\rightleftharpoons}} X^{\neq} \xrightarrow[慢]{\nu} 产物$$

$$c^{\neq} = K^{\neq} c_A c_B$$

$$v = \nu c^{\neq} = \nu K^{\neq} c_A c_B = k c_A c_B$$

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} = -RT\ln K^{\neq}$$

$$K^{\neq} = e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-\Delta H^{\neq}/RT}$$

$$\therefore \quad k = \nu e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-\Delta H^{\neq}/RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-\Delta H^{\neq}/RT}$$

练 习 题

一、思考与讨论

1. $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$，以 H_2、N_2 和 NH_3 的浓度随时间变化来表示反应速率，这三种表示法之间有什么联系？

2. 在一定温度下有一反应，$bB + dD \longrightarrow gG + rR$，其速率方程是否是 $\frac{-dc_B}{dt} = k_B c_B^b c_D^d$，什么情况下此式表示正确，什么情况下表示不正确？

3. 某一反应动力学方程为 $\frac{-dc_A}{dt} = \frac{k k_c c_A^n}{1 + k_c c_A^n}$，$n$ 是否是反应级数？

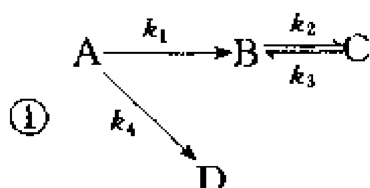
4. $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$，此反应的分子数是否是 2？为什么？单分子反应都是一级反应，双分子反应都是二级反应，对吗？反应级数为整数的都是简单反应，反应级数为分数的都是复合反应，对吗？

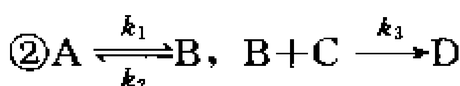
5. 基元反应 $2I + H_2 \longrightarrow 2HI$，以 $\frac{dc_I}{dt}$、$\frac{dc_{H_2}}{dt}$ 和 $\frac{dc_{HI}}{dt}$ 表示此反应速

率时，速率常数的数值是否相同？

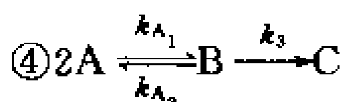
6. 气体丁二烯二聚反应 $2C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12}$ 为二级反应，速率方程为 $\frac{-dc_{C_4H_6}}{dt}=k_c c_{C_4H_6}^2$，如何用反应物的分压来表示此反应速率？写出分压表示的速率方程？k_c 和 k_p 之间有何联系？如反应为 n 级，则 $\frac{dc_B}{dt}$ 与 $\frac{dp_B}{dt}$ 之间关系如何？

7. 下列复合反应分别由所示若干简单反应所组成，请运用质量作用定律写出复合反应中 $\frac{dc_A}{dt}$，$\frac{dc_B}{dt}$，$\frac{dc_C}{dt}$，$\frac{dc_D}{dt}$ 与各物质浓度的关系。

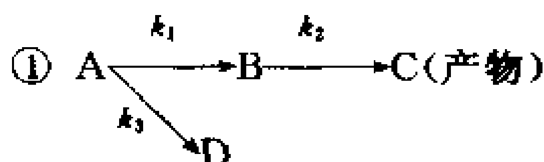
①






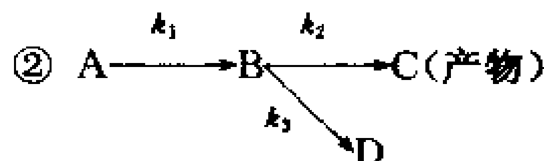


8. 下列反应原则上是温度高有利还是温度低有利？



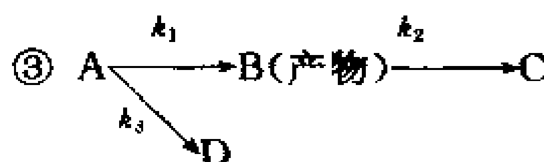
A. 若 $E_1>E_3$，$E_2>E_1$

B. 若 $E_1<E_3$，$E_2<E_1$



A. 若 $E_2>E_3$

B. 若 $E_2<E_3$



A. 若 $E_1>E_2$，$E_1>E_3$

B. 若 $E_1<E_2$，$E_1<E_2$

9. 对行反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$，平衡时 $k_1 = k_{-1}$，对吗?

10. 连串反应的速率由其中最慢的一步决定，因此速率决定步骤的级数，就是总反应的级数，对吗?

11. 反应 $A(g) \longrightarrow 2B(g)$，其速率方程为 $-\frac{dp_A}{dt} = k_{A,p}p_A^2$，实验测得在温度 T_1 及 T_2 时的速率常数分别为 $k_{A,p,1}$ 及 $k_{A,p,2}$，则该反应的活化能 $E_a = R\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{k_{A,p,1}}{k_{A,p,2}}$，对吗?

12. 已知在氧存在时，臭氧的分解反应 $2O_3 \longrightarrow O_2$，其动力学方程式为：$\frac{-dc_{O_3}}{dt} = k_{O_3}c_{O_3}^2c_{O_2}^{-1}$

①指出该反应的总级数是多少，并解释反应速率与氧的浓度的关系；

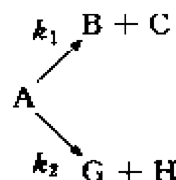
②说明该反应为什么不可能是一个基元反应；

③以 $\frac{-dc_{O_2}}{dt}$ 表示反应速率，k_{O_2} 表示反应速率常数，写出该反应的动力学方程式；

④指出 k_{O_3} 与 k_{O_2} 之间的关系；

⑤若浓度以 $mol \cdot dm^{-3}$，时间以 s 为单位，指出 k_{O_3} 的单位是什么?

13. 设某物质 A 可由两个不同的一级反应生成不同的产物：



假定两个反应的频率因子相同（且与温度无关）但 $E_1 > E_2$。

①作 k_1 和 k_2 的半定量 $\lg k$-$\frac{1}{T}$ 的图（在同一坐标上）；

②说明反应 1 的速率比反应 2 的速率是快还是慢。

☆思考与讨论答案

1. $-\frac{dc_{N_2}}{dt} = -\frac{dc_{H_2}}{3dt} = \frac{dc_{NH_3}}{2dt}$。

2. 基元反应正确，非基元反应不正确。

3. 否。

4. 否，因为该反应是非基元反应；

   不对；

   不对；

   对。

5. 不相同，关系为 $\frac{k_1}{2}=k_{H_2}=\frac{k_{HI}}{2}$

6. $-\frac{\mathrm{d}p_{C_4H_8}}{\mathrm{d}t}=\frac{k_c p_{C_4H_8}^2}{RT}=k_p p_{C_4H_8}^2$

   $k_c=RTk_p$

   $\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}p_B}{RT\mathrm{d}t}=k_c\left(\frac{p_B}{RT}\right)^n$，$\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t}=k_c\ (RT)^{1-n}p_B^n$

   $=k_p p_B^n$，$k_c=(RT)^{n-1}k_p$

7. 略

8. ①A 高温有利；B 低温有利

   ②A 高温有利；B 低温有利

   ③A 高温有利；B 低温有利

9. 不对。

10. 不对。

11. 不对。

12. ①一级；④$3k_{O_3}=2k_{O_2}$；⑤s^{-1}

13. 略。

二、选择题

1. 下面描述一级反应的特征，哪一点是不正确的？

A. $\ln c$ 对时间 t 作图为一条直线

B. 半衰期与反应物起始浓度成反比

C. 同一反应，当反应物消耗的百分数相同时所需的时间一样

D. 速率常数的单位是（时间）$^{-1}$

2. $\frac{1}{c}$-t 是直线，说明为二级反应，并且符合（　　）。

A. 一个反应物

B. 两个反应物起始浓度相等

C. 两个反应物起始浓度之比等于计量系数之比

D. 两个反应物，一个起始浓度比另一个大得多

3. 二级反应的半衰期（　　）。

A. 与反应物的起始浓度无关

B. 与反应物的起始浓度成正比

C. 与反应物的起始浓度成反比

D. 无法知道

4. 反应 A ⟶ B，当实验测得其反应物 A 的浓度 c_A 与时间 t 成线性关系时，该反应为（　　）。

A. 一级反应　B. 二级反应　C. 分数级反应　D. 零级反应

5. 在基元反应中（　　）。

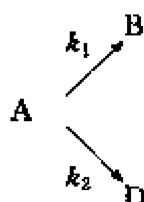
A. 反应级数与反应分子数一定一致

B. 反应级数一定大于反应分子数

C. 反应级数一定小于反应分子数

D. 反应级数与反应分子数不一定总是一致

6. 描述平行



反应的特点时，下面说法哪些是正确的？

A. k_1 和 k_2 的比值不随温度而变

B. 反应的总速率等于两个平行的反应速率之和

C. 反应产物 B 和 D 的量之比等于两个平行反应的速率之比

D. 反应物消耗的速率主要决定于反应速率较大的那一个反应

7. 某反应的反应热 ΔU 为 $-100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则其活化能（　　）。

A. 必定等于或小于 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

B. 必定等于或大于 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C. 可以大于或小于 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D. 只能小于 100kJ·mol^{-1}

8. 已知某复合反应的反应历程为 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$，$B+C \xrightarrow{k_2} J$ 则 B 的浓度随时间的变化率$\frac{dc_B}{dt}$是（　　）。

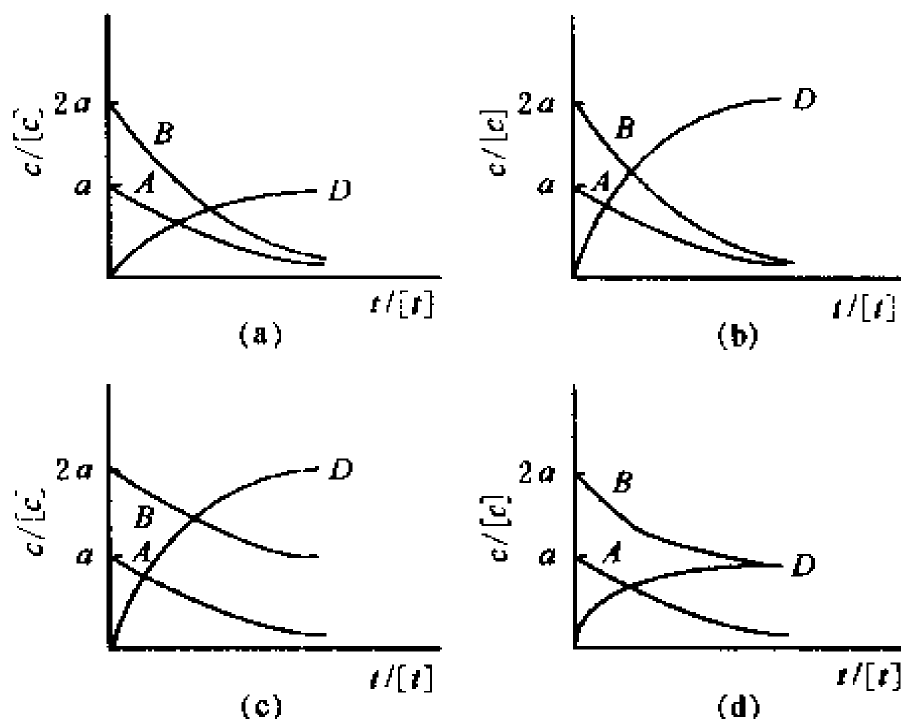
A. $k_1c_A - k_2c_Dc_B$

B. $k_1c_A - k_{-1}c_B - k_2c_Bc_D$

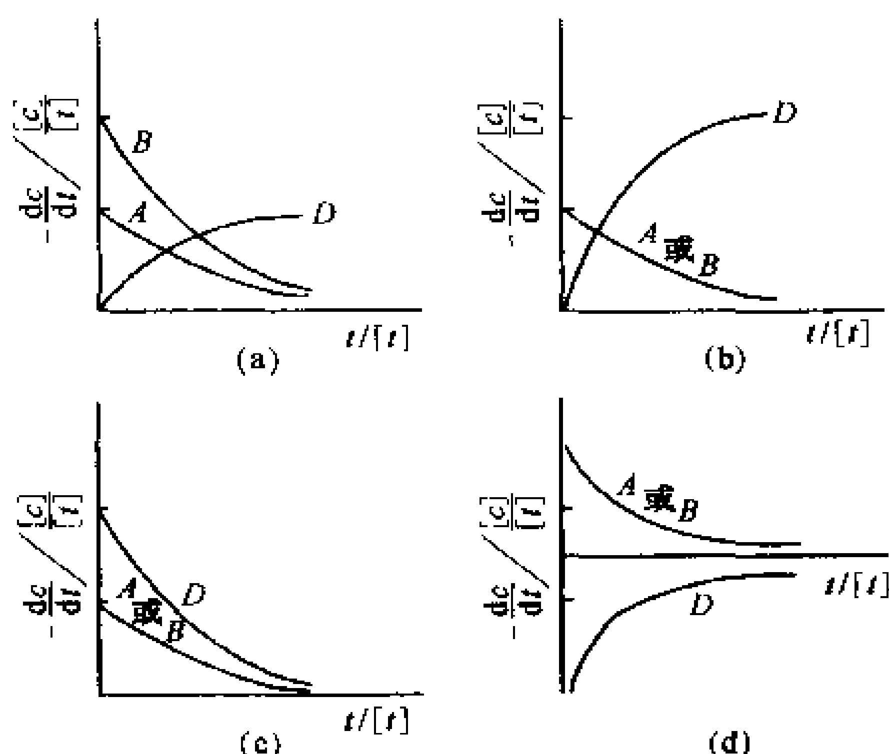
C. $k_1c_A - k_{-1}c_B + k_2c_Dc_B$

D. $-kc_A + k_{-1}c_B + k_2c_Bc_D$

9. 基元反应 $A+B \longrightarrow 2D$，在起始时 A 和 B 的浓度分别为 a 和 $2a$，而 D 为零，则该反应物浓度随时间变化的示意曲线是（　　）。



10. 恒温恒容下基元反应 $A+B \longrightarrow 2D$，若起始时 $c_A=a$，$c_B=2a$，$c_D=0$，则各物浓度随时间的变化率与时间的关系的示意曲线为（　　）。



11．某放射性同位素的半衰期为 50 天，经 75 天后，其放射性为初始时的（　　）。

A．1/4　　B．3/4　　C．3/8　　D．都不对

12．有恒温、恒容下的某气相反应 A(g)⟶B(g)+C(g)，若用反应物 A 的分压 $p_A^{0.4}$ 对时间 t 作图为一直线，则该反应的反应级数为（　　）。

A．0.4　　B．0.6　　C．1.4　　D．1.6

13．利用反应 $A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{3} C$，产物为物质 B，若提高温度对产品产率有利，这表明活化能（　　）。

A．$E_1>E_2$，$E_1>E_3$；　　B．$E_2>E_1$，$E_2>E_3$；

C．$E_1<E_2$，$E_1<E_3$；　　D．$E_3>E_1$，$E_3>E_2$。

14．有一平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1, E_1} B \\ \xrightarrow[k_2, E_2]{} C \end{cases}$ 若 k_a，E_a 分别表示总反应的表观反应速率常数和活化能，则必存在的关系式是（　　）。

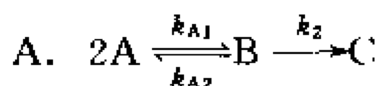
A．$E_a=E_1+E_2$；　　B．$E_a=k_1E_1+k_2E_2$

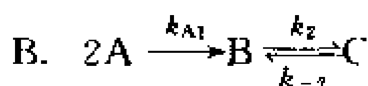
C. $k_a E_a = k_1 E_1 + k_2 E_2$　　D. 都不对

15. 某化学反应的速率方程式为：

$dc_B/dt = 1/2(k_{A1}c_A^2 - k_{A2}c_B) - k_2 c_B$

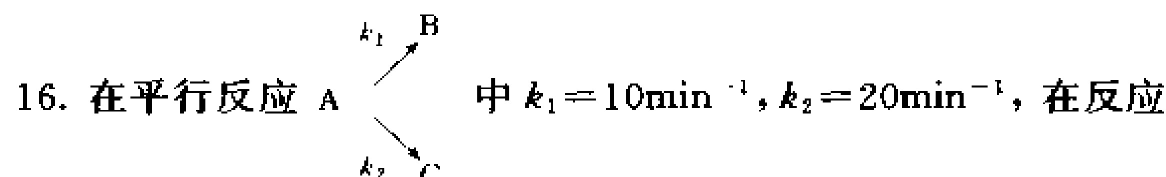
则该反应的机理为（　　）。











过程中产物 B 和 C 的浓度之比 c_B/c_C 为（　　）。

A. 1　　B. 2　　C. 0.5　　D. 不能确定

17. 对于一级反应，反应物反应掉 $1/f$ 所需的时间是（　　）。

A. $\frac{0.6932}{k}$　　B. $\frac{1}{k}\ln f$　　C. $\frac{1}{k}\ln\frac{f}{f-1}$　　D. $\frac{1}{k}\ln\frac{1}{f}$

18. 某反应，反应物反应掉 5/9 所需要的时间是它反应掉 1/3 所需时间的 2 倍，这个反应是（　　）。

A. 一级反应　　B. 二级反应

C. 零级反应　　D. 约 1.5 级反应

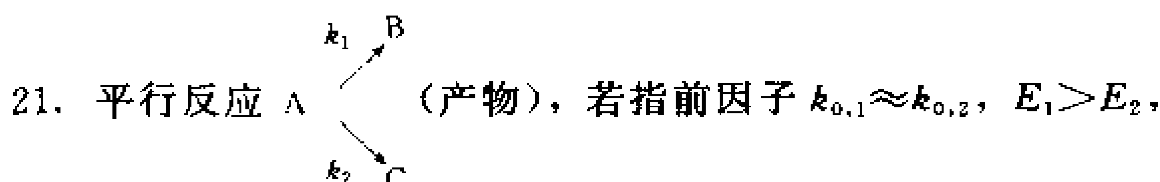
19. 某反应其速率常数 $k = 2.31\times10^{-2}\mathrm{m^3\cdot kmol^{-1}\cdot s^{-1}}$，又初始浓度为 $1.0\ \mathrm{kmol\cdot m^{-3}}$，则其反应的半衰期为（　　）。

A. 15s　　B. 30s　　C. 43.29s　　D. 21.65s

20. 某一级反应在 30 ℃时，其反应速率常数为 $5.1\mathrm{min^{-1}}$，已知其速率常数的温度系数 γ 为 2，则 60 ℃时其反应速率常数为（　　）。

A. $15.3\mathrm{min^{-1}}$　　B. $40.8\mathrm{min^{-1}}$

C. $153\mathrm{min^{-1}}$　　D. $10.2\ \mathrm{min^{-1}}$



21．平行反应 A $\begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$ （产物），若指前因子 $k_{0,1} \approx k_{0,2}$，$E_1 > E_2$，升高温度对提高 B 的产率有利，这是因为（　　）。

A．可使 $k_1 > k_2$

B．可使生成 B 的反应加快，使生成 C 的速率减慢

C．可使 k_1/k_2 的比值增加

D．升高温度 E_1 变小 E_2 变大

22．一个反应的活化能为 83.68kJ·mol^{-1}，在室温 27 ℃时，温度每增加 1K，反应速率常数增加的百分数为（　　）。

A．4%　　B．90%　　C．11%　　D．50%

23．有化学反应 $aA + bB \longrightarrow gG + hH$，反应过程中各物质的实际反应速率之间始终存在 $\frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_G}{g} = \frac{v_H}{h}$ 的关系，则该反应（　　）。

A．必须是基元反应

B．只能是简单反应

C．只能是复合反应

D．可以是任何反应

24．氢和氧的反应发展为爆炸是因为（　　）。

A．大量的引发剂引发

B．直链传递的速率增加

C．自由基被消除

D．生成双自由基，形成支链

25．对于反应：A ⟶ B，如果反应物 A 的浓度减少一半，A 的半衰期也缩短一半，则该反应的级数为（　　）。

A．零级　　B．一级　　C．二级　　D．三级

26．某反应速率常数与各基元反应速率常数的关系为 $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$，则该反应的表观活化能 E_a 的关系是（　　）。

A．$E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - E_4$　　　B．$E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$

C. $E_a=E_2+(E_1-2E_4)^{1/2}$　　D. 不能确定

☆选择题答案

1. B　2. A，C　3. C　4. D　5. D　6. B，C，D　7. C　8. B　9. C　10. D　11. D　12. B　13. A　14. C　15. A　16. C　17. C　18. A　19. C　20. B　21. C　22. C　23. D　24. D　25. A　26. B

三、填空题

1. 某反应其速率常数 $k=2.31\times10^{-2}\mathrm{s^{-1}\cdot dm^3\cdot mol^{-1}}$，又初始浓度为 $1.0\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，则其反应的半衰期为________。

2. 某反应，反应物反应掉了 5/9 所需的时间是它反应掉 1/3 所需时间的 2 倍，这个反应是________级反应。

3. 某金属氧化符合下列抛物线方程 $y^2=at+b$，式中 y 为时间 t 时氧化膜的厚度，此氧化反应为________级反应。

4. 已测得某一气体反应在 400K 时的反应速率方程为 $\frac{-\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=366p_A^2$ (kPa/h)，则该反应速率常数的单位是________；若反应方程以下式表示 $\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=k_c c_A^2(\mathrm{mol\cdot dm^3\cdot h^{-1}})$。则这反应速率常数 k_c 的数值为________。

5. 反应 $A+B\longrightarrow C$ 的动力学方程式为 $\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=k_A\frac{c_A c_B}{c_C}$，则该反应的总级数是____级，若浓度以 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 为单位，时间以 s 为单位，则速率 k_A 的单位是________。

6. 已知气相反应 $A_3\longrightarrow 3A$ 的半衰期与初始浓度无关，在温度 T 时，将 A_3 放入密闭的容器中，其初始压力 p_0，当反应进行了 t 后，物系总压力变成 p，则速率常数 $k=$________。

7. 某简单反应 $2A+B\longrightarrow$ 产物，其反应的级数为________；若 $c_B\gg c_A$，则反应的级数为________；若 c_A 保持恒定，则 B 的级数为________。

8. 某一级反应 50 ℃时其反应速率常数 $2.34\mathrm{min^{-1}}$，已知其速率常数的温度系数 γ 为 2.5，则 70 ℃时起反应速率常数约为________。

9. 对于热爆炸反应，其起始的反应速率、中间反应速率和终了反应速率三者的大小关系是________________。

10. 复合反应 $2A \underset{k_{A2}}{\overset{k_{A1}}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_B} C$，由所示的各基元反应组成，则

$\frac{dc_A}{dt}=$________________；

$\frac{dc_B}{dt}=$________________。

11. 链反应的一般步骤是：①________________；②________________；③________________。

12. 链反应可分为________反应和________反应。

13. 爆炸反应有________和________爆炸反应。

☆填空题答案

1. 43.29s 2. 一级 3. －1 级 4. $kPa^{-1}\cdot h^{-1}$，$k_c=RTk_p=3.66RT$ 5. 一级，s^{-1} 6. $(1/t)\ln(2p_0/3p_0-p_总)$ 7. 三级，二级，一级 8. $14.63min^{-1}$ 9. 终了反应速率＞中间反应速率＞起始反应速率 10. $k_{A,2}c_B-k_{A,1}c_A^2$，$k_{A,1}c_A^2/2-k_{A,2}c_B/2-k_Bc_B$ 11. ～13. 略。

四、证明题

1. 下述反应：α-葡萄糖$\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\beta$-葡萄糖，正逆反应都是一级反应。试证明：$\frac{dx}{dt}=-(k_1+k_{-1})(x-x_平)$ 式中 x 及 $x_平$ 分别代表 β-葡萄糖在时间 t 及达到平衡时的浓度。

证：α-葡萄糖$\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\beta$-葡萄糖

$t=0$	$c_{A,0}$	0
t	$c_{A,0}-x$	x
$t_平$	$c_{A,0}-x_平$	$x_平$

$$\frac{dx}{dt}=k_1c_A-k_{-1}x=k_1(c_{A,0}-x)-k_{-1}x$$

$$=k_1c_{A,0}-(k_1+k_{-1})x \qquad (1)$$

平衡时，$k_1(c_{A,0}-x_平)=k_{-1}x_平$

$$k_1c_{A,0}=(k_1+k_{-1})x_{平}$$

代入式(1)，

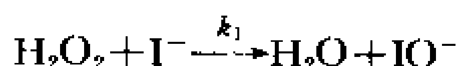
$\frac{dx}{dt}=-(k_1+k_{-1})(x-x_{平})$，得证。

2. 在含有 I^- 的酸性溶液中，过氧化氢的分解反应式为：

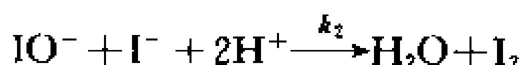


$$H_2O_2+2I^-+2H^+\longrightarrow 2H_2O+I_2$$

反应机理为：



$$H_2O_2+I^-\xrightarrow{k_1}H_2O+IO^-$$



$$IO^-+I^-+2H^+\xrightarrow{k_2}H_2O+I_2$$

设达稳态时：$\frac{dc_{IO^-}}{dt}=0$ 试推证反应速率方程式为：

$$\frac{dc_{I_2}}{dt}=k_1c_{H_2O_2}c_{I^-}$$

证：

$$\frac{dc_{I_2}}{dt}=k_2c_{IO^-}c_{I^-}c_{H^+}^2 \quad (1)$$

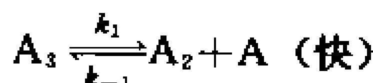
$$\frac{dc_{IO^-}}{dt}=k_1c_{H_2O_2}c_{I^-}-k_2c_{IO^-}c_{I^-}c_{H^+}^2=0$$

所以 $\quad k_2c_{IO^-}c_{I^-}c_{H^+}^2=k_1c_{H_2O_2}c_{I^-}$

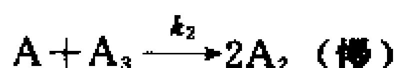
代入式（1），

$\frac{dc_{I_2}}{dt}=k_1c_{H_2O_2}c_{I^-}$ 　　得证。

3. 某气相反应：$2A_3\longrightarrow 3A_2$ 其反应机理如下：



$$A_3\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}A_2+A \text{（快）}$$



$$A+A_3\xrightarrow{k_2}2A_2 \text{（慢）}$$

当 $k_{-1}c_{A_2}c_A\gg k_2c_Ac_{A_3}$ 时，试利用平衡态法推证反应的动力学方程式为：

$$\frac{dc_{A_2}}{dt}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}c_{A_3}^2c_{A_2}^{-1}$$

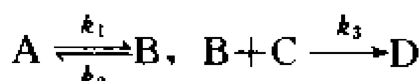
证：$\frac{dc_{A_2}}{dt}=k_2c_Ac_{A_3}$ 　　(1)

平衡态法：$k_1c_{A_3}=k_{-1}c_{A_2}c_A$

$$c_A=\frac{k_1c_{A_3}}{k_{-1}c_{A_2}}$$ 代入（1），

所以 $$\frac{dc_{A_2}}{dt}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}c_{A_3}^2c_{A_2}^{-1}$$

4. 气相复合反应 A＋B ⟶ D 的机理为：



$$A\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}B,\quad B+C\xrightarrow{k_3}D$$

设达稳态时，$\frac{dc_B}{dt}=0$，证明该反应在高压下是一级反应，在低压下是二级反应。

证：
$$\frac{dc_D}{dt}=k_3c_Bc_C \tag{1}$$

$$\frac{dc_B}{dt}=k_1c_A-k_2c_B-k_3c_Bc_C=0$$

$$c_B=\frac{k_1c_A}{k_2+k_3c_C}$$

代入（1），

$$\frac{dc_D}{dt}=\frac{k_1k_3c_Ac_C}{k_2+k_3c_C}$$

高压下，$k_3c_C\gg k_2$

所以 $$\frac{dc_D}{dt}=k_1c_A$$ 一级反应

低压下，$k_3c_C\ll k_2$

所以 $$\frac{dc_D}{dt}=\frac{k_1k_3}{k_2}c_Ac_C$$ 二级反应

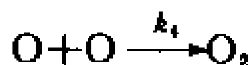
5. 已知反应 $N_2O \rightleftharpoons N_2+\frac{1}{2}O_2$ 的反应机理为：



$$N_2O+N_2O\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}N_2O+N_2O^*$$



$$N_2O^*\xrightarrow{k_3}N_2+O$$



$$O+O\xrightarrow{k_4}O_2$$

其中 N_2O^* 为激发分子，试用稳态法证明 N_2O 分解的速率表示式为：

$$\frac{-dc_{N_2O}}{dt}=\frac{k_1c_{N_2O}}{1+k_2'c_{N_2O}}$$ 且 $k_2'=\frac{k_2}{k_3}$。

证明：

$$-\frac{dc_{N_2O}}{dt}=k_1c_{N_2O}^2-k_2c_{N_2O}c_{N_2O^*} \tag{1}$$

$$\frac{dc_{N_2O^*}}{dt}=k_1c_{N_2O}^2-k_2c_{N_2O}c_{N_2O^*}-k_3c_{N_2O^*}=0$$

$$c_{N_2O^*}=\frac{k_1c_{N_2O}^2}{k_3+k_2c_{N_2O}}$$

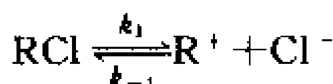
代入式（1）

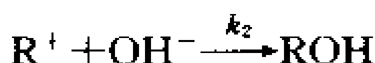
$$-\frac{dc_{N_2O}}{dt}=k_1c_{N_2O}^2\left(1-\frac{k_2c_{N_2O}}{k_3+k_2c_{N_2O}}\right)=k_1c_{N_2O}^2\frac{k_3}{k_3+k_2c_{N_2O}}$$

$$=\frac{k_1c_{N_2O}^2}{1+k_2'c_{N_2O}}$$

其中 $k_2'=\frac{k_2}{k_3}$

6. 反应 $RCl+OH^-\longrightarrow ROH+Cl^-$ 的可能机理为：





试用：①平衡态法推导速率方程；②稳态法推导速率方程。

证：略。

五、综合应用题

1. 已知反应 $A\longrightarrow B$ 满足动力学方程 $-\frac{dc_A}{dt}=kc_A^n$ 并在相同初始浓度 $c_{A,0}$ 条件下，得到下列实验数据：

在温度 350 ℃条件下，反应时间 $t_1'=752$min，转化率 $x'_1=60\%$；

在温度 400 ℃条件下，反应时间 $t_1=10$min，转化率 $x_1=20\%$；

反应时间 $t_1=93.3$min，转化率 $x_2=60\%$。

根据上述数据：

①判断此反应为几级反应？

②此反应活化能 E？

③如果要求在 $t=5$min，此转化率为 95%，求此反应所应控制的温度。

解：①因为 $-dc_A/dt=kc_A^n$

试差法确定 n，取 400 ℃下，$t_1=10\text{min}$，$x_1=20\%$，

$t_2=93.3\text{min}$，$x_2=60\%$

两组数据试差可得 $n=3$。

②因为同一反应，相同 $c_{A,0}$，同一转化率，T 不同，有关系：$k_2/k_1=t_1/t_2$

由 $\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$，将 $k_2/k_1=t_1/t_2$ 代入

得 $E_a=145.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

③ 由 $\frac{1}{c_A^2}-\frac{1}{c_{A,0}^2}=2kt$

$T_1=(273.15+400)\text{K}=673.15\text{K}$，$x_1=60\%$

$k_1=\frac{1}{c_{A,0}^2}\times 2.814\times 10^{-2}\text{min}^{-1}$，

$x_2=95\%$，$t_2=5\text{min}$，

$k_2=\frac{1}{c_{A,0}^2}\times 39.9\text{min}^{-1}$

由 $\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

求得 $T_2=933.54\text{ K}=660\text{ ℃}$

2. 组分 A 和 B 之间的发生一气相反应，反应中组分 A 大量过剩，实验测试 50 ℃时该反应的半衰期 $t_{1/2}$ 随初始压力 p_{A0}，p_{B0} 变化的数据如下：

$10^{-2}p_{A0}/\text{Pa}$	500	250	250	125
$10^{-2}p_{B0}/\text{Pa}$	10	10	20	15
$t_{1/2}/\text{min}$	80	160	80	213

写出该反应速方程。

解：$A(g)+B(g)\longrightarrow C(g)$

$$-\frac{dp_A}{dt}=k_p p_A^a p_B^b$$

因 A 大大过量

所以 $-\frac{dp_A}{dt}=k' p_B^b$

由表中第二、三组数据：

$$b=n=1+\frac{\lg\frac{t''_{1/2}}{t'_{1/2}}}{\lg\frac{c'_{A,0}}{c''_{A,0}}}=2$$

所以 $-\frac{dp_A}{dt}==k' p_B^2$

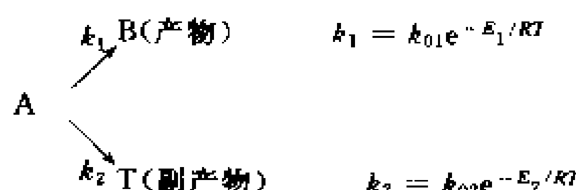
$$t_{1/2}=\frac{1}{k' p_{B,0}}=\frac{1}{k p_{A,0}^a p_{B,0}}$$

由①、②组数据可知，$p_{B,0}$不变，$p_{A,0}$减小一倍，$t_{1/2}$增加一倍。

所以 $a=1$

即：$-\frac{dp_A}{dt}=k_p p_A p_B^2$

3. 已知反应



已知 $E_1>E_2$，$k_{01}>k_{02}$，求在温度超过多少后，生成主产物的速率大于副产物的速率。

解：因为 $E_1>E_2$，$k_{0,1}>k_{0,2}$

所以提高 T 有利于生成产物 B。

$$\frac{dc_B}{dt}=k_1c_A$$

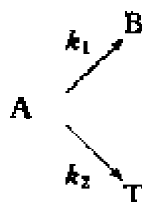
$$\frac{dc_T}{dt}=k_2c_A$$

$$k_1c_A>k_2c_A,$$

$$k_{0,1}e^{-\frac{E_1}{RT}}>k_{0,2}e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

解得：$T>(E_1-E_2)/R\ln\frac{k_{0,1}}{k_{0,2}}$，即此时主产物 B 的生成速率大于副产物 T 的速率。

4. 有一平行反应



在 1000K 时，$k_1=5.65\mathrm{min}^{-1}$，$k_2=3.74\mathrm{min}^{-1}$，并已知反应的活化能 $E_1=20.0\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$E_2=26.0\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，试计算：

①反应物 A 转化 90%所需时间；

②反应物 A 的半衰期；

③产物 B 和 C 的浓度比；

④总反应的表观活化能；

⑤若反应物 A 的初始浓度 $c_{A0}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，求 0.1min 后产物 B 的浓度？

解：

①$\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}=\ln\frac{c_{A,0}}{0.1c_{A,0}}=(4.65+3.74)t$

$t=0.274\mathrm{min}$

②$t_{1/2}=\frac{\ln2}{k_1+k_2}=\left(\frac{\ln2}{4.65+3.74}\right)\mathrm{min}=0.0826\mathrm{min}$

③$\frac{c_B}{c_C}=\frac{k_1}{k_2}=\frac{4.65}{3.74}=1.24$

④$\frac{\mathrm{d}(k_1+k_2)}{k\mathrm{d}T}=\frac{E}{RT^2}$

$\frac{\mathrm{d}k_1}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}k_2}{\mathrm{d}T}=\frac{kE}{RT^2}$

$\frac{\mathrm{d}k_1}{\mathrm{d}T}=\frac{k_1E_1}{RT^2}\qquad\frac{\mathrm{d}k_2}{\mathrm{d}T}=\frac{k_2E_2}{RT^2}$

因为$\frac{k_1E_1}{RT^2}+\frac{k_2E_2}{RT^2}=\frac{kE}{RT^2}$

所以 $E=\frac{k_1E_1+k_2E_2}{k}=\frac{4.65\times20+3.74\times26}{4.65+3.74}\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=22.67\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

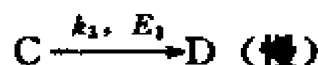
⑤$\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t}=k_1c_A=k_1c_{A,0}e^{-(k_1+k_2)t}$

$\int_0^{c_B}\mathrm{d}c_B=\int_0^t k_1c_{A,0}e^{-(k_1+k_2)t}\mathrm{d}t$

$c_B=\frac{k_1c_{A,0}}{k_1+k_2}[1-e^{-(k_1+k_2)t}]=0.315\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

5. 某反应 A+B ⟶ D，其反应机理为：





①求生成产物 D 的速率方程；

②该反应表观活化能与基元反应活化能之关系；

③在 25 ℃，反应开始时 $c_{A,0}=c_{B,0}$，当反应物转化 2.9%所需 50min，而在 50 ℃时转化 2.9%所需 12min，请问在 10 ℃时，使反应物转化 50%需要多少时间？

解：① $\frac{dc_D}{dt}=k_3c_C$

$$c_C=\frac{k_1}{k_2}c_Ac_B$$

所以 $\frac{dc_D}{dt}=k_3\frac{k_1}{k_2}c_Ac_B=k_ac_Ac_B$

② $k_a=k_0e^{-E_a/RT}=\frac{k_{0,3}k_{0,1}}{k_{0,2}}e^{-(E_3+E_1-E_2)/RT}$

所以 $E_a=E_1+E_3-E_2$

③对任意级数，初始浓度相同，转化率相同必有

$$k_1(T_1)t_1=k_2(T_2)t_2$$

$$\ln\frac{k_2(T_2)}{k_1(T_1)}=\ln\frac{t_1}{t_2}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{50}{12}=\frac{E_a}{8.314}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{328}\right)$$

$$E_a=38.66\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

求 10 ℃时分解 2.9%所需时间，

$$\ln\frac{50}{t_3}=\frac{38660}{8.314}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{283}\right)$$

$$t_3=114.3\text{min}$$

二级反应

$$\frac{\dfrac{x_3}{c_{A,0}(1-x_3)}}{\dfrac{x_4}{c_{A,0}(1-x_4)}}=\frac{kt_3}{kt_4}$$

$$\frac{\dfrac{0.029}{1-0.029}}{\dfrac{0.5}{1-0.5}}=\frac{114.3}{t_4}$$

$$t_4=3827\text{min}$$

6. 已知反应 A(g)⟶B(g)为一级反应，由脉冲实验得到以下

数据：

温度/K	初始浓度/(mol·dm⁻³)	时间/s	速率/(mol·dm⁻³·s⁻¹)
413	c_{A0}	500	4.44×10^{-4}
		1000	3.29×10^{-4}
433	c'_{A0}	500	6.06×10^{-4}
		1000	3.68×10^{-4}

求：该反应的活化能。

解：因为　一级反应　　　$\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}=kt$

所以　　　　　　　　$c_A=c_{A,0}e^{-kt}$

$-\frac{dc_A}{dt}=kc_A=kc_{A,0}e^{-kt}$或 $\ln(-\frac{dc_A}{dt})=\ln k+\ln c_{A,0}-kt$

设在同一温度下两个时间 t_1，t_2 时的反应速率分别为 r_1，r_2，则

$$\ln\frac{r_1}{r_2}=k(t_2-t_1)$$

在 433K 时的速率和时间分别用 r_1、r_2、t_1、t_2 表示，在 413K 时的速率和时间分别用 r_1'、r_2'、t_1'、t_2' 表示。

在 433K 时，　　　$\ln\frac{r_1}{r_2}=k_1(t_2-t_1)$　　　(1)

在 413K 时，　　　$\ln\frac{r_1'}{r_2'}=k_1(t_2'-t_1')$　　　(2)

k_1、k_2 分别为 433K 和 413K 的速率常数，由式 (1)、式 (2) 可得：

$$\ln\frac{\ln\frac{r_1}{r_2}}{\ln\frac{r_1'}{r_2'}}=\ln\frac{k_1}{k_2}$$

根据 Arrhenius 方程，$\ln\frac{k_1}{k_2}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

所以

$$\ln\frac{\ln\frac{r_1}{r_2}}{\ln\frac{r_1'}{r_2'}}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$E_a=37.85\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

7. 气相反应 $2NO+H_2\longrightarrow N_2O+H_2O$ 能进行完全，且具有下

列形式的速率方程$r=kp_{NO}^{a}\cdot p_{H_2}^{b}$，改变反应物NO和$H_2$的初始压力$p_0$，分别测得反应的半衰期如下：

$p_{NO,0}$/kPa	80	80	1.3	2.6	80
$p_{H_2,0}$/kPa	1.3	2.6	80	80	1.3
$t_{1/2}$/s	19.2	19.2	830	415	10
T/K	1093	1093	1093	1093	1113

试求该反应的级数a和b，并计算该反应的阿累尼乌斯活化能。

解：由①、②组数据可知，$p_{NO,O}\gg p_{H_2,O}$

所以 $r=kp_{NO}^{a}p_{H_2}^{b}=k'p_{H_2}^{b}$

因 $p_{H_2,O}$增大一倍，$t_{1/2}$保持不变

所以 $b=1$

由表中第三、四组数据可知，$p_{H_2,O}\gg p_{NO,O}$

所以 $r=kp_{NO}^{a}p_{H_2}=k''p_{NO}^{a}$

因 $p_{NO,O}$增大一倍，$t_{1/2}$减小一倍

所以 $a=2$

由表中第一、五组数据，可利用$\frac{k_2}{k_1}=\frac{t_1}{t_2}$

按 Arrhenius 方程，

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{t_1}{t_2}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

所以 $E_a=32909\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

8. 气相反应$CO(g)+Cl_2(g)\longrightarrow COCl_2(g)$是一个二级反应，当$CO(g)$和$Cl_2(g)$的初始压力均为10kPa时，在25 ℃时反应的半衰期为1h，在35 ℃时反应的半衰期为$\frac{1}{2}$h。

①计算25 ℃和35 ℃时反应的速率常数；

②计算该反应的阿累尼乌斯活化能E_a和指前因子k_0。

解：①$CO(g)+Cl_2(g)\longrightarrow COCl_2(g)$

$$p_{CO,O}=p_{Cl,O}$$

$$-\frac{dp_{CO}}{dt}=k_p p_{CO}p_{H_2}=k_p p_{CO}^{2}$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{k_p p_{A,0}}$$

$T_1=298.15\text{K}$ $\quad k_{p,1}=\dfrac{1}{t_{1/2,1}p_{A,0}}=\left[\dfrac{1}{\frac{1}{60}\times10}\right]\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

$$=0.1\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$T_2=308.15\text{K}$ $\quad k_{p,2}=\left(\dfrac{1}{0.5\times10}\right)\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

$$=0.2\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

②二级反应 $\quad k_c=RTk_p$

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{RT_2k_{p2}}{RT_1k_{p1}}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$E_a=55.47\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$k=k_0\text{e}^{-E_a/RT}$

$\ln k=\ln k_0-\dfrac{E_a}{RT}$

$T_1=298.15\text{K}$ $\quad k_1=0.1\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $\quad$ 代入

$k_0=5.2\times10^{8}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

9. 当一气相反应 $2A(g)\longrightarrow P(g)$ 在一密闭容器中进行时，实验测得反应器内气体的总压随时间的变化如下：

t/s	0	100	200	300	400
p/kPa	53.5	42.9	38.4	35.7	34.1

①求此反应的级数和速率常数；

②当反应物消耗掉 60%时需多少时间？

解：



① $\quad 2A(g)\longrightarrow P(g)$

$t=0 \qquad p_{A,0} \qquad 0$

$t \qquad p_{A,0}-2p \qquad p \qquad p_{总}=p_{A,0}-p$

所以 $\quad p=p_{A,0}-p_{总}$

t/s	0	100	200	300	400
p/kPa		10.6	15.1	17.8	19.4
p_A/kPa	53.5	32.3	23.3	17.9	14.7

$$-\frac{dp_A}{dt}=k_p p_A^n$$

试差法可得 $n=2$，且

$k_p=1.23\times10^{-4}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

② $\frac{1}{p_{A,0}\times0.4}-\frac{1}{p_{A,0}}=k_p t$

$t=228\text{s}$

10. 在 398～493 ℃，氯乙烷气相分解反应：

$C_2H_5Cl(g)\longrightarrow C_2H_4(g)+HCl(g)$ 为一级反应，此反应的速率常数 k（单位为 s^{-1}）与热力学温度 T 的关系为：$\lg(k/s^{-1})=-13290/T/K+14.6$

①求该反应活化能 E_a 和指前因子；

②在 427 ℃时，将压力为 26.66kPa 的氯乙烷通入一反应器中，使之发生上述分解反应，问需要多少时间反应器中的压力可变为 46.66kPa。

解：①

因为 $\lg(k/s^{-1})=-13290/T/K+14.6$

$$\lg k=\lg k_0-\frac{E_a}{2.303RT}$$

所以 $E_a=(2.303\times8.314\times13290\times10^{-3})\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$=254.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$k_0=3.98\times10^{14}\text{s}^{-1}$

② $T=(273.15+427)\text{K}=700.15\text{K}$

$$\lg(k/s^{-1})=-\frac{13290}{700.15}+14.6$$

$k=4.2\times10^{-5}\text{s}^{-1}$



$C_2H_5Cl(g)\longrightarrow C_2H_4(g)+HCl(g)$

$t=0$	$p_{A,0}$	0	0
t	$p_{A,0}-p$	p	p

$p_总=p_{A,0}+p$

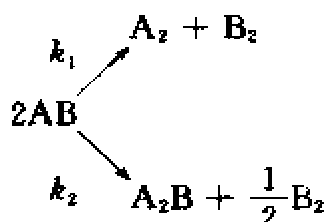
$p=p_总-p_{A,0}=(46.66-26.66)\text{kPa}=20\text{kPa}$

$p_A=p_{A,0}-p=(26.66-20)\text{kPa}=6.66\text{kPa}$

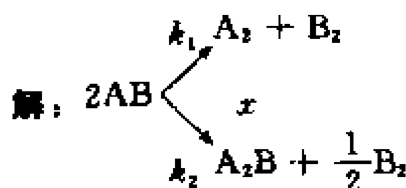
$$\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}=kt$$

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}=3.3\times10^4\mathrm{s}$$

11. 有气体化合物 AB 的分解反应，其机理如下：



若使 $4\mathrm{kmol}\cdot\mathrm{m}^{-3}$的 AB 在 1300K 下恒容反应 0.1s，测得有 $0.7\mathrm{kmol}\cdot\mathrm{m}^{-3}$的 A_2B 和 $1.24\mathrm{kmol}\cdot\mathrm{m}^{-3}$的 A_2 生成，试求各分解反应的速率常数。

解：

$4-2x-2y \quad y$

$$c_{AB}=(4-2\times0.7-2\times1.24)\mathrm{kmol}\cdot\mathrm{m}^{-3}=0.12\mathrm{kmol}\cdot\mathrm{m}^{-3}$$

$$-\frac{\mathrm{d}c_{AB}}{\mathrm{d}t}=(k_1+k_2)c_{AB}^2$$

$$\frac{1}{c_{AB}}-\frac{1}{c_{AB,0}}=(k_1+k_2)t$$

$$k_1+k_2=80.83\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kmol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

又$\dfrac{c_{A_2}}{c_{A_2B}}=\dfrac{k_1}{k_2}$

所以 $k_1=51.66\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kmol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$

$k_2=29.16\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kmol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$

12. 已知反应



为一级可逆反应，设反应开始时，容器中只有组分 A，且初始速率为每分钟反应 0.2%的 A，平衡时有 80%的 A 转化为 B，求反应速率常数 k_1，k_2 及半衰期 $t_{1/2}$。

解：$-\dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=k_1c_A-k_2c_B$

初始速率：$0.2\% c_{A,0} = k_1 c_{A,0} - 0$

所以　　$k_1 = 0.002\text{min}^{-1}$

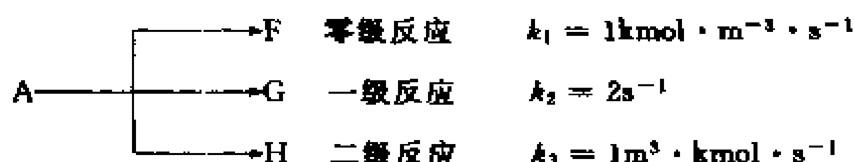
平衡时：$k_1 c_{A,e} = k_2 c_{B,e}$

$k_1 \times 0.2 c_{A,0} = k_2 \times 0.8 c_{A,0}$

所以　　$k_2 = \frac{0.2}{0.8} k_1 = 0.0005\text{min}^{-1}$

所以　　$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = 277\text{min}$

13. 已知下列平行反应



反应物初始浓度为 $c_{A,0} = 2\text{k} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$，设 G 为主产物，F 和 H 为副产物，在等容封闭条件下进行反应。

①问反应物的浓度 c_A 降低到何值时，在此瞬时生成的产物中主产物分数 $\varphi(c_A)$ 达到最大值？$\varphi(c_A)$ 最大值是多少？

②当反应终了时，$c_A = 0$，问反应物系中 G 的浓度 c_G 为多少？

解：

①$\frac{dc_F}{dt} = k_1$

$\frac{dc_G}{dt} = k_2 c_A$

$\frac{dc_H}{dt} = k_3 c_A^2$

$$\frac{dc_G/dt}{dc_F/dt + dc_G/dt + dc_H/dt} = \frac{k_2 c_A}{k_1 + k_2 c_A + k_3 c_A^2}$$

所以$\frac{c_G}{c_F + c_G + c_H} = \frac{k_2 c_A}{k_1 + k_2 c_A + k_3 c_A^2}$

当上式达最大值时，对 c_A 求导且为零

则$\left(\frac{k_2 c_A}{k_1 + k_2 c_A + k_3 c_A^2}\right)' = 0$

解之，$c_A = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} = 1\text{kmol/m}^3$

即当 $c_A = 1\text{kmol/m}^3$ 时，产物 G 在所生成的产物中所占比例最大，最大值为$\frac{2}{1+2+1} \times 100\% = 50\%$

②

因为$\frac{dc_A}{dt}=k_1+k_2c_A+k_3c_A^2=1+2c_A+c_A^2=(1+c_A)^2$

所以$t=\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{(1+c_A)^2}=\frac{1}{1+c_A}-\frac{1}{1+c_{A0}}$

当$c_A=0$时，$t=\left(\frac{1}{1}-\frac{1}{3}\right)s=\frac{2}{3}s$

由上式可得：

$$\text{因为}\frac{dc_G}{dt}=k_2c_A=k_2\left(\frac{1+c_{A,0}}{1+t(1+c_{A,0})}-1\right)$$

$$=2\left(\frac{1+2}{1+t(1+2)}-1\right)$$

$$=\frac{6}{1+3t}-2$$

$$=\frac{4-6t}{1+3t}$$

$$\text{所以}c_G=\int_0^t\frac{4-6t}{1+3t}dt$$

$$=\frac{4}{3}\ln(1+3t)-2t+\frac{2}{3}\ln(1+3t)$$

$$=2\ln(1+3t)-2t$$

把$t=\frac{2}{3}s$代入

$$c_G=\left(2\ln3-2\times\frac{2}{3}\right)kmol\cdot m^{-3}=0.864kmol\cdot m^{-3}$$

14. 已知811K时反应$CH_3CHO\longrightarrow CH_4(g)+CO(g)$速率常数$k=1.682\times10^{-2}(p^\ominus\cdot s)^{-1}$，反应的活化能$E_a=190kJ\cdot mol^{-1}$，若此反应在791K下，在一恒容的容器中进行，若纯乙醛的初始压力为$0.4p^\ominus$；

①试计算反应100s后，系统的总压力；

②791K下，若乙醛的压力反应到初始压力的一半时，所需的时间；

③求791K时，温度升高一度时，速率常数变化的分数。

解：

①对二级反应$k_c=RTk_p$

由Arrhenius方程，$\ln\frac{k_{p2}RT_2}{k_{p1}RT_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

$$\ln \frac{k_{p2}\times 791}{1.682\times 10^{-2}\times 811}=\frac{190\times 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{811}-\frac{1}{791}\right)$$

所以　　$k_{p2}=8.46\times 10^{-3}\ (p^\ominus\cdot s)^{-1}$



由反应　　$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g)+CO(g)$

$t=0$　　p_0　　　　0　　　　0

$t=100s$　　p_t　　　　p_0-p_t　　　　p_0-p_t　　$\sum p_i=2p_0-p_t$

由二级反应的积分式求出 p_t

$$\frac{1}{p_t}-\frac{1}{p_0}=k_p t$$

$$\frac{1}{p_t}-\frac{1}{0.4\,p^\ominus}=(8.46\times 10^{-3}\times 100)(p^\ominus)^{-1}$$

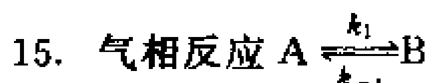
所以 $p_t=0.299\,p^\ominus$

所以 $p_{总}=2p_0-p_t=2\times 0.4\,p^\ominus-0.299\,p^\ominus=0.501\,p^\ominus$

②半衰期 $t_{1/2}=\frac{1}{k_p p_0}=\left(\frac{1}{8.46\times 10^{-3}\times 0.4}\right)s=295.5s$

③速率常数变化分数为$\frac{dk}{k}$

所以$\frac{\left(\frac{dk}{k}\right)}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}=\left(\frac{190\times 10^3}{8.314\times 791^2}\right)K^{-1}=3.65\times 10^{-2}K^{-1}$



15. 气相反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$

为对行 1 级反应，在 1900K 和 2400K 时，平衡常数$K^\ominus$分别为 3.98 与 44.3，并已知 $k_1=10^9\exp\ (-34.88\times 10^3/T)\ min^{-1}$

①求 k_{-1}与温度的关系表达式，计算 2400K 时 k_{-1}值。

②1900K 时，初始压力为 0.5 $p^\ominus$的 A，分解 10%所需的时间？

解：①1900K 时，$\frac{k_1}{k_{-1}}=K^\ominus$

所以 $k_{-1}=\frac{k_1}{K^\ominus}=\frac{10^9\exp\ (-34.88\times 10^3/1900)}{3.98}min^{-1}=2.675min^{-1}$

同理，2400K 时，$k'_{-1}=11.01min^{-1}$

由 Arrhenius 方程

$$\ln\frac{k_{-1}}{k'_{-1}}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T'}\right)$$

解得，$E_a=1.073\times 10^5 J\cdot mol^{-1}$

因为 $k_{-1}=k_0e^{-E_a/RT}$

指前因子 $k_0=k_{-1}e^{E_a/RT}=2.675\exp\left(\dfrac{1.073\times10^5}{8.314\times1900}\right)\text{min}^{-1}$

$$=2384\text{min}^{-1}$$

所以 $$k_{-1}=2384\exp\left(-\frac{1.073\times10^5}{8.314T}\right)\text{min}^{-1}$$

$$=2384\exp\left(-\frac{1.291\times10^4}{T}\right)\text{min}^{-1}$$



②$A(g)\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}B(g)$

$$-\frac{dp_A}{dt}=k_1p_A-k_{-1}p_B=k_1p_A-k_{-1}(p_0-p_A)$$

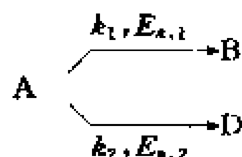
$$=(k_1+k_{-1})p_A-k_{-1}p_0$$

积分后，

$$\ln\frac{(k_1+k_{-1})p_0-k_{-1}p_0}{(k_1+k_{-1})p_A-k_{-1}p_0}=(k_1+k_{-1})t$$

$t=0.01\text{min}$

16. 在一恒容反应器中，进行某反应，其机理如下：



①实验测得 50 ℃时，产物 B 和 D 的物质的量浓度之比 $c_B/c_D=2$，且该比例不随时间变化。当反应进行 10min 时，A 的转化率为 50%，求速率常数 k_1 和 k_2。

②若温度为 60 ℃时，实验测得 c_B/c_D 恒为 3，试求活化能 $E_{a,1}$与 $E_{a,2}$之差。

解：

①由机理可知，均为一级反应

所以 $\ln\dfrac{1}{1-x_A}=(k_1+k_2)t$

$x_A=0.5$，$t=10\text{min}$ 代入得

$$k_1+k_2=0.0693\text{min}^{-1} \tag{1}$$

又 $$\frac{c_B}{c_D}=\frac{k_1}{k_2}=2 \tag{2}$$

联立式（1）、式（2），得 $k_1=0.0462\text{min}^{-1}$，$k_2=0.0231\text{min}^{-1}$

②

由题意 $\frac{c_B'}{c_D'}=3=\frac{k_1'}{k_2'}$

由 Arrhenius 方程

$$\frac{k_1'}{k_2'}=\frac{k_0 e^{-E_{a,1}/RT}}{k_0 e^{-E_{a,2}/RT}}=3$$

所以 $E_{a,1}-E_{a,2}=(-8.314\times373.2\ln3)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-3.409\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

17. 某反应 $A_2+B_2 \longrightarrow 2AB$ ，已知反应机理如下：



$$A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2A \text{（快速平衡）}$$



$$2A+B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$$

①证明该反应的速率方程式为：$\mathrm{d}c_{AB}/\mathrm{d}t=k_a c_{A_2} c_{B_2}$

②若 A_2 及 B_2 的初始浓度皆为 $0.01\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，且在某反应温度下表观速率常数 $k_a=1.60\mathrm{min^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot dm^{-3}}$，求半衰期。

解：

①证：反应 $A_2+B_2 \longrightarrow 2AB$ 机理：



$$A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2A \text{（快）} \qquad (1)$$



$$2A+B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB \qquad (2)$$

由式（2）得

$$\frac{\mathrm{d}c_{AB}}{\mathrm{d}t}=k_2 c_A^2 c_{B_2} \qquad (3)$$

由式（1），快速平衡知，

$$k_{-1}c_A^2=k_1 c_{A_2}$$

$$c_A^2=\frac{k_1}{k_{-1}}c_{A_2}$$

代入（3）$\frac{\mathrm{d}c_{AB}}{\mathrm{d}t}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}c_{A_2}c_{B_2}=k_a c_{A_2}c_{B_2}$

②因为 $-\frac{\mathrm{d}c_{A_2}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}c_{AB}}{2\mathrm{d}t}$ $\qquad c_{A,0}=c_{B,0}=0.010\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

所以 $-\frac{\mathrm{d}c_{A_2}}{\mathrm{d}t}=\frac{k_a}{2}c_{A_2}c_{B_2}=k_{A_2}c_{A_2}^2$

$t_{1/2}=\frac{1}{k_{A_2}c_{A,0}}=\left(\frac{1}{1.60/2\times0.010}\right)\mathrm{min}=125\mathrm{min}$

18. 某均相恒容反应 A ⟶C 服从速率方程 $-\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}/\mathrm{d}t=k_{\mathrm{a}}c_{\mathrm{A}}^{n}$

①现测得如下实验数据：

$c_{\mathrm{A},0}/\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3}$	$t_{1/2}/\mathrm{min}$		T/K
5	12.6		300
5	3.2		304

求此反应的活化能 E_{a}。

②若已知上述反应的机理如下：

$$\mathrm{A}\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}2\mathrm{B}\xrightarrow{k_5}\mathrm{C},\qquad \mathrm{A}\xrightarrow{k_3}\mathrm{D},\qquad \mathrm{D}\xrightarrow{k_4}2\mathrm{B}$$

其中 B，D 为不稳定中间产物，试写出：

①反应的动力学方程；

②反应动力学方程式中表观速率常数 k_{a} 与各基元反应速率常数之关系。

③计算 300K 时表观反应速率常数随温度的变化率。

解：

①因为同一反应，在相同的 $c_{\mathrm{A},0}$下，达同一转化率的时间与 k 成反比，即

$$\frac{k_{T,1}}{k_{T,2}}=\frac{t_2}{t_1}$$

由 Arrhenius 方程，

$$\ln\frac{k_{T,2}}{k_{T,1}}=\frac{E_{\mathrm{a}}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\ln\frac{t_1}{t_2},$$

代入数据得，$E_{\mathrm{a}}=259.8\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$

② $$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t}=k_5c_{\mathrm{B}}^2 \tag{1}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t}=k_1c_{\mathrm{A}}-k_2c_{\mathrm{B}}^2-2k_5c_{\mathrm{B}}^2+k_4c_{\mathrm{D}}=0 \tag{2}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}t}=k_3c_{\mathrm{A}}-\frac{k_4}{2}c_{\mathrm{D}}=0 \tag{3}$$

所以 $$c_{\mathrm{D}}=\frac{2k_3}{k_4}c_{\mathrm{A}}\ \text{代入 (2)}$$

得 $$c_{\mathrm{B}}^2=\frac{(k_1+2k_3)c_{\mathrm{A}}}{k_2+2k_5}\text{代入(1)}$$

所以$\frac{dc_C}{dt}=\frac{k_5(k_1+2k_3)}{k_2+2k_5}c_A$

$$k_a=\frac{k_5(k_1+2k_3)}{k_2+2k_5}$$

③因为$\frac{1}{k_a}\frac{dk_a}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}$　　　所以$\frac{dk_a}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}k_a$

300K 时，$k_a=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}=5.54\times10^{-2}\text{min}^{-1}$

所以$\frac{dk_a}{dT}=\left(\frac{259.8\times10^3}{8.314\times300^2}\times5.54\times10^{-2}\right)\text{K}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

$$=1.9\times10^{-2}\text{K}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

19. 液相反应 $A+2B\longrightarrow2C$

①已知 A、B 的初始浓度分别为 0.4 和 0.8mol・dm^{-3}时，测得反应物 A 的浓度与时间的关系为：

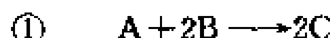
t/min	0	80	240	560
c_A/mol・dm^{-3}	0.4	0.2	0.1	0.05

反应的速率方程可表示为$-dc_A/dt=kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}$，利用上述数据求反应的总级数及反应物 A 的初始浓度为 0.05 mol・dm^{-3}时且 $c_{B,0}=2c_{A,0}$的半衰期；

②当 A、B 的初始浓度均为 0.8mol・dm^{-3}时，测得初始速率为上述初始速率的 2 倍，求 α、β 值及上述方程中的 k 值；

③反应的活化能 $E_a=90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求 500K 时温度波动±1K（即 $\Delta T/T=\pm1/500\text{K}$）时速率常数的相对误差（即 $\Delta k/k$）。

解：



①　　$A+2B\longrightarrow2C$

$$-\frac{dc_A}{dt}=kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}$$

因为$\frac{c_{A,0}}{c_{B,0}}=\frac{0.4}{0.8}=\frac{1}{2}=\frac{c_A}{c_B}$　为计量比

所以$-\frac{dc_A}{dt}=kc_A^{\alpha}\ (2c_A)^{\beta}=2^{\beta}kc_A^{n}=k'c_A^{n}$

由实验数据试差，可知 $n=2$，且 $k'=3.13\times10^{-2}\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$

$t_{1/2}=\frac{1}{k'c_{A,0}}=\left(\frac{1}{3.13\times10^{-2}\times0.05}\right)\text{min}=6.39\times20^2\text{min}$

②由题意知

$$k(0.8)^{\alpha}(0.8)^{\beta}=2k(0.4)^{\alpha}(0.8)^{\beta}$$

所以 $$\alpha=1$$

$$\beta=n-\alpha=1$$

$$k'=2^{\beta}k$$

所以 $k=\frac{k'}{2^{\beta}}=\left(\frac{3.13\times10^{-2}}{2}\right)\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{3}\cdot\text{min}^{-1}=1.67\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{3}\cdot\text{min}^{-1}$

③由 $\frac{\text{d}\ln k}{\text{d}T}=\frac{E_{a}}{RT^{2}}$ 得

$$\frac{\text{d}k}{k}=\frac{E_{a}}{RT^{2}}\text{d}T=\pm\frac{90\times10^{3}\times1}{8.314\times500^{2}}=\pm0.0433$$

20. 醋酸在高温下催化裂化制得乙烯酮，副反应生成甲烷，在 916 ℃时：





试计算：

①916 ℃时，反应掉 99%的醋酸所需的时间；

②916 ℃时，乙烯酮的最高收率为多少？

③如何提高反应的选择性？

解：

①由 k_1，k_2 单位可知均为一级反应

所以 $\ln\frac{c_{A,0}}{c_{A,0}(1-x_A)}=(k_1+k_2)t$

$$t=\frac{1}{k_1+k_2}\ln\frac{1}{1-x_A}=\left(\frac{1}{4.65+3.74}\ln\frac{1}{1-0.99}\right)\text{s}=0.55\text{s}$$

② $$\frac{\text{d}c_{CH_2=CO}}{\text{d}t}=k_1c_{HAc}$$

$$\frac{\text{d}c_{CH_4}}{\text{d}t}=k_2c_{CH_4}$$

所以 $\frac{c_{CH_2=CO}}{c_{CH_2=CO}+c_{CH_4}}=\frac{k_1}{k_1+k_2}=\frac{4.65}{4.65+3.14}\times100\%=55\%$

③$k=k_0e^{-E_a/RT}$

设 $k_{0,1}=k_{0,2}$

因 $$k_1>k_2$$

所以 $$E_1<E_2$$

所以可通过 T 降低，提高产物中乙烯酮所占比例。但由于 k_1，k_2 相差不大，所以最好利用催化剂提高选择性。

21. 已知蔗糖水解反应在 27 ℃的速率常数 $k=4.00\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}$，此反应的活化能 $E_a=133.89\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

①试计算蔗糖水解反应的半衰期；

②若反应温度为 37 ℃，问此时反应速率为 27 ℃时的多少倍？

③若使用酶催化剂，则该反应的活化能变成 $39.33\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，问在 27 ℃时催化剂使反应速率增加了多少倍？（设酶催化剂对频率因子无影响）。

解：

①$t_{1/2}=\ln2/k=(\ln2/4.00\times10^{-3})\text{min}=173.3\text{min}$

②$\ln\dfrac{k_2}{k_1}=\dfrac{E_a}{R}\dfrac{T_2-T_1}{T_1T_2}=\dfrac{133.89\times103}{8.314}\times\dfrac{37-27}{310.15\times300.15}=1.73$

所以 $k_2/k_1=5.64$

③由 Arrhenius 方程：$k=k_0\text{e}^{-E_a/RT}$

27 ℃：$\dfrac{k_{酶}}{k}=\dfrac{k_0\text{e}^{-E_a'/RT}}{k_0\text{e}^{-E_a/RT}}=\text{e}^{-(E_a-E_a')/RT}=2.862\times10^{16}$

22. $A_2+B_2\longrightarrow2AB$ 的反应机理如下：



$A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2A$（快速平衡，平衡常数 K 很小）



$2A+B_2\xrightarrow{k_2}2AB$（慢步骤）

①试证明由机理推导的速率方程为：

$$\frac{\text{d}c_{AB}}{\text{d}t}=k_{AB}c_{A_2}c_{B_2}$$

②若 A_2 及 B_2 的初始浓度皆为 $0.0100\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，且在某反应温度下表观速率常数 $k_{AB}=1.60\text{min}^{-1}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$，求半衰期。

③若上述反应机理中快速平衡反应的反应热 $Q_V=41.84\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，表观活化能 E_a 为 $92.05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求慢步骤的活化能 E_2。

解：

①由第二步得　$\dfrac{\text{d}c_{AB}}{\text{d}t}=k_{2,AB}c_A^2c_{B_2}$

由快速平衡得：$c_A^2=Kc_{A_2}$

$\therefore \frac{dc_{AB}}{dt} = k_{2\ AB}c_{B_2}Kc_{A_2} = k_{AB}c_{A_2}c_{B_2}$　证毕。

②二级反应的半衰期：$t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_0} = \left(\frac{1}{\frac{1.60}{2} \times 0.0100} \right) \text{min} = 125\text{min}$

$$-\frac{dc_{A_2}}{dt} = k_A c_{A_2}^2$$

③表观活化能 $E_a = (E_1 - E_{-1}) + E_2 = Q + E_2$

$\therefore E_2 = E_a - Q = (92.05 - 41.84)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 50.12\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第十一章　各类特殊反应动力学

基　本　要　求

- 理解溶液中反应的特征；区别扩散控制与反应控制。
- 掌握光化学反应的基本定律；了解其速率方程的特点。
- 理解催化作用；了解气相催化、酸碱催化、酶催化、络合催化的特点。
- 了解多相反应步骤。
- 了解化学振荡及混沌的一些概念。

学　习　要　点

1．溶液中反应

溶剂与反应组分存在相互作用，影响反应组分在溶剂中的扩散，在不同条件下存在以下特征：

（1）笼罩效应是指溶液中的分子受到其周围分子的约束，不能像气体分子那样自由地进行平动，当反应分子扩散到一个“笼”中形成遭遇对才能反应。

（2）当反应活化能较小反应分子向一个笼中扩散成为控制步骤时称为扩散控制反应，反应速度符合菲克扩散第一定律：

$$dn_B/dt = -DSdc_B/dx \tag{11-1}$$

式中　S 为扩散过的截面积，D 为扩散系数，单位为 $m^2 \cdot s^{-1}$。

（3）当反应活化能较大时，溶剂无明显作用，反应速率与气相反应类似，称为活化控制反应。

2. 催化反应

(1) 催化剂　能够明显改变某反应的速率而本身的化学性质并不改变的物质，称为该反应的催化剂，固体催化剂通常由三部分组成，即主催化剂＋助催化剂＋载体。按反应的状况分为均相和多相催化；按催化剂的类型分为酸碱催化、络合催化、酶催化、金属催化、氧化物催化等。催化剂存在使用寿命和中毒现象。

(2) 催化剂的特征　催化剂只能改变反应速率，不能改变平衡状态。催化剂改变了反应途径，降低了活化能。没有改变系统的始末态，不能改变反应热。催化剂具有选择性。

(3) 多相催化反应的步骤　一般可分为七个基本步骤：

①反应物由本体扩散到催化剂表面；

②反应物的分子由外表面向内表面扩散；

③反应物在催化剂表面被吸附；

④反应物进行表面反应；

⑤产物在催化剂表面脱附；

⑥产物分子由内表面向外表面扩散；

⑦产物由催化剂表面扩散到本体。

3. 表面反应动力学（按 Langmuir-Hinshelwood 机理）

(1) 对表面单分子反应：$v_A = k\theta_A$ 当吸附平衡时有

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1+b_A p_A}$$

$$v_A = \frac{k b_A p_A}{1+b_A p_A} \tag{11-2}$$

(2) 对表面双分子反应：$v_A = k_2\theta_A\theta_B$ 当吸附平衡时有

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1+b_A p_A+b_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1+b_A p_A+b_B p_B}$$

因而　$$v_A = \frac{k_2 b_A b_B p_A p_B}{(1+b_A p_A+b_B p_B)^2} \tag{11-3}$$

式中　θ_A、θ_B为 A、B 两种物质在吸附表面的覆盖率；b_A、b_B 为 A、B 两种物质的吸附平衡常数；p_A、p_B 为 A、B 两种反应物的分压；k 为反应速率平衡常数。

4. 光化学反应

光化学定律：①只有被系统吸收的光对于发生光化学反应才是有效的；②在光化学初级过程中，每吸收一个光子只能活化一个分子。

量子效率：吸收一个光子能发生反应的分子个数。

练　习　题

一、简答题

1. 简述催化反应的一般机理。

2. 描述只有一种反应物，由表面反应控制的气固相催化反应的动力学方程式。

3. 有反应 $3O_2 = 2O_3$，当有 1molO_3 生成时，吸收 3.011×10^{23} 个光量子，试说明此光化学反应的量子效率 $\phi=3$。

4. 怎样分析溶液中化学反应的溶剂影响？

5. 对溶液中基元反应 $A+B\longrightarrow P$，简单分析扩散控制和反应控制对速率的影响。

6. 化学振荡需要那些条件，如何理解振荡的周期有序性与自发反应的熵增关系？

☆简答题答案

1. 通常的机理是催化剂与反应物生成不稳定的中间产物，改变了原来的反应途径，从而降低了反应的能垒，加速了反应速率。

2. 假定反应 $A\longrightarrow B$ 的机理为

吸附：$A+S = A\cdot S$

反应：$A\cdot S\longrightarrow B\cdot S$　（控速步骤）

解吸：$B\cdot S = B+S$

据表面质量作用定律，有

$$-\frac{dp_A}{dt}=k\theta_A$$

当吸附平衡时，由兰格缪尔方程

$$\theta_A=\frac{b_A p_A}{1+b_A p_A}$$

式中 b_A 为吸附平衡常数，θ_A 为 A 分子对表面的覆盖率，故有

$$-\frac{dp_A}{dt}=k\theta_A=\frac{kb_A p_A}{1+b_A p_A}$$

（1）当吸附很弱时，b_A 很小，则 $b_A p_A \ll 1$，上式简化为一级反应动力学微分方程

$$-\frac{dp_A}{dt}=kb_A p_A=k' p_A$$

（2）当反应物的吸附很强时，b_A 很大，则 $b_A p_A \gg 1$，

$\theta_A \approx 1$，可简化为零级反应

$$-\frac{dp_A}{dt}=k$$

（3）当吸附介于强弱之间时为

$$-\frac{dp_A}{dt}=k\theta_A=\frac{kb_A p_A}{1+b_A pA}$$

3. 量子效率 ϕ=（发生反应的分子数）/（所吸收的光子数）

1molO_3 生成时，需要 1.5mol 的 O_2，即 $1.5\times6.022\times10^{23}=3\times3.011\times10^{23}$ 个分子参加了反应，则量子效率 $\phi=3$

4. 可以从分子间力和溶剂化两方面来分析。溶液中各组分的分子间相互作用的差异，是溶液平衡性质正偏差偏离理想溶液的原因，若反应产物具有比反应物显著增强的分子间相互作用，则反应过渡态络合物与溶剂间的作用力也应该比反应物要强，使用分子间相互作用强的溶剂就能提高速率常数，反之如产物具有比反应物较弱的分子间作用力，则选用分子间相互作用较弱的溶剂才能加速反应，溶解度参数（亨利常数的倒数）是度量分子间力的重要参数。溶剂化是溶剂和溶质分子相互吸引的原因，在汽液平衡中形成负偏差，溶剂化能力是溶剂与溶质的特性，选择与产物分子可产生较强溶剂化的溶剂，同样能加速反应。

5. 溶液中的反应，由于笼子效应，一般先形成遭遇对。对于所给反应可表示为



$$A+B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \{AB\} \xrightarrow{k_r} P \tag{11-4}$$

式中 {AB} 为遭遇对，k_1 和 k_{-1}分别为遭遇对形成和分离的速率常数，k_r 为遭遇对进行反应的速率常数。对遭遇对进行稳态处理（认为遭遇对的浓度不

随时间而变），则

$$\frac{dc_{(AB)}}{dt}=k_1c_Ac_B-(k_{-1}+k_r)c_{(AB)}=0$$

得 $c_{(AB)}=\frac{k_1c_Ac_B}{k_{-1}+k_r}$代入反应的总速率 $v=k_rc_{(AB)}$

即为 $v=\frac{k_1k_r}{k_{-1}+k_r}c_Ac_B$，则总反应速率 $k=\frac{k_1k_r}{k_{-1}+k_r}$

扩散控制和反应控制为其中两种极端的情况，当溶剂粘稠，遭遇对分解为A和B较难，或者反应的活化能很小，$k_r\gg k_{-1}$，则此反应即为扩散控制，$k=k_1$，总反应速率由反应物趋近为遭遇对的速率控制；当溶剂粘度不高，或反应活化能很大，$k_r\ll k_{-1}$，化学反应成为控制步骤，$k=k_1k_r/k_{-1}=k_rK_{AB}$，反应的速率由生成遭遇对的平衡常数及遭遇对生成产物的速率常数所决定。

6. 化学振荡必须有三个基本条件：①远离平衡，具有很大的不可逆程度时才可能发生；②存在反馈，自身能加速反应，即自催化反应；③存在双稳定性，在同样的条件下存在两个动力学稳定态。

化学振荡的意义在于它是一种从无序到有序的现象。对于孤立系统的化学振荡反应，虽然振荡的周期性是有序的，但必须以消耗某种物质为代价，而且最终必然衰减而消亡，总体上熵增大；对于开放系统，可以实现持续的有序振荡，条件是必须有足够大的负熵流，这表现为环境对系统作功，也可以是不断补充所消耗的物质，振荡的周期有序与熵增大并不矛盾。

化学振荡是一个远离平衡并且是非线性不可逆过程。

二、填空题

1. 在光化学初级过程中，吸收一个光子能使________个分子活化。

2. 固体催化剂一般由________，________，和________三部分组成。

3. 当 CO_2 和 H_2O 进行光合作用时，叶绿素是这个反应的________剂。

4. 波长为 85nm 的光的 1 爱因斯坦为________。

5. 在溶液中进行的反应，基本上可以分为________控制反应和________控制反应。

6. 酸碱催化的主要特征是________________。

7. 催化剂的活性中心只占其表面很小的一部分，故某些物质如

硫化氢，虽然量很少，却能使催化剂失去作用，这叫催化剂的______，采取某种措施使催化剂恢复活性叫______。

8. 进行化学反应的催化剂表面的结构较为复杂，分形理论认为反应或吸附不是发生在2维界面上，应该以大于______维接近于______维的系统看待。如炭黑的吸附表面其分维 D_f 一般为2.25。

☆填空题答案

1. - -
2. 催化剂，助催化剂，载体
3. 催化
4. 1.407×10^6 焦耳
5. 反应，扩散
6. 反应中有质子的转移
7. 中毒，再生
8. 2、3

三、选择题

1. 在溶液中进行活化控制反应，溶罩效应将严重影响（ ）。

A. 反应速率　B. 碰撞总数

C. 反应分子扩散到同一个笼中的速度　D. 活化能

2. 催化剂的作用是（ ）。

A. 改变反应途径　B. 改变反应热

C. 改变平衡状态　D. 改变反应始末态

3. 某一光化学反应，吸收一个光子导致3分子反应发生，则量子效率为（ ）。

A. 1　B. 2　C. 3　D. 1.5

4. 在气固相催化反应中，只有一种反应物，而且反应物的吸附很强，表面反应为控速步骤，则该催化反应表现为（ ）。

A. 一级反应　B. 二级反应　C. 三级反应　D. 零级反应

5. 下列对酶催化反应特点的描述，不正确的是（ ）。

A. 酶的催化活性高选择性也高　B. 对温度的改变不敏感

C. 易受各种杂质的影响　D. 并不要求高温高压条件

6. 光化反应与热反应的相同之处在于（ ）。

A. 反应都需要活化能　　B. 温度系数小

C. 反应向 ΔrG_m（T，p，$W=0$）减少的方向进行

D. 化学平衡常数与光强度无关

7. 均相络合催化广泛用于加氢、脱氢，异构化等反应中，有很多突出优点，但下列各点中不具备的是（　）。

A. 具有高的选择性　　B. 具有高催化活性

C. 催化剂与反应物易于分离　D. 反应条件温和

8. 助催化剂的作用，下列叙述中，不正确的是（　）。

A. 可改变催化剂的性质，以至改变反应产物

B. 使主催化剂寿命增加

C. 改变催化剂的活性

D. 提高主催化剂的选择性

☆选择题答案

1. C　2. A　3. C　4. D　5. B　6. A　7. C　8. A

四、综合应用题

1. 在波长为 214nm 的光照射下，发生下面反应



$$HN_3 + H_2O + h\nu \longrightarrow N_2 + NH_2OH$$

当吸收光强度 $I_a = 2.00 \times 10^{-7}$ 爱因斯坦 $dm^{-3} \cdot s^{-1}$，照射 19.69min 后，测得

$[N_2] = [NH_2OH] = 24.1 \times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$，求量子效率 ϕ。

解： 共吸收光子数为

$$19.69 \times 60 \times 2.00 \times 10^{-7} mol \cdot dm^{-3} = 2.36 \times 10^{-4} mol \cdot dm^{-3}$$

由反应式可知，发生反应的分子数为生成物的分子数，即有发生反应的分子数 $24.1 \times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$

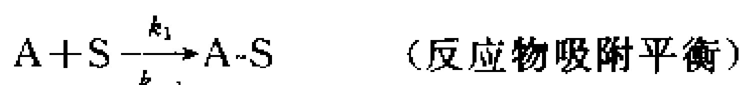
则量子效率 $\phi = 24.1 \times 10^{-5} / 2.36 \times 10^{-4} = 1.02$

2. 1173K 时，N_2O(A)在 Au 上的吸附服从 Langmuir 等温吸附方程，吸附后发生分解，得到下列实验数据：

t/s	0	1800	3900	6000
$p_A/10^4 Pa$	2.667	1.801	1.140	0.721

若该反应为表面控制，讨论 N_2O（A）在 Au 上的吸附强弱。

已知：$N_2O(A)$ 在 Au 上的吸附机理为：



$$A+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A\text{-}S$$ （反应物吸附平衡）



$$A\text{-}S \xrightarrow{k_2} B\text{-}S$$ （表面化学反应）



$$B\text{-}S \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} B+S$$ （产物脱附平衡）

解：表面反应为控速步骤，则反应速度与吸附率成正比

$$-\frac{dp}{dt}=k\theta$$

$$\theta=\frac{b\ p}{1+b\ p}$$

据 Langmuir 等温吸附方程有

$$-\frac{dp}{dt}=k\theta=\frac{kbp}{1+bp}=\frac{k'p}{1+bp}$$

b 为吸附平衡常数

当反应物的吸附很弱时，θ_A 很小，$b_A p_A \ll 1$，反应可简化为一级反应积分后为

$$\ln\frac{p_{A0}}{p_A}=k't \tag{1}$$

当反应物的吸附很强时，Au 表面几乎全部被覆盖，$\theta_A \approx 1$，则

$$-\frac{dp}{dt}=k\theta=k$$

积分为

$$p_A-p_{A0}=kt \tag{2}$$

将题中 p_A 和 t 的数据代入式（1）、式（2），式（1）中 $\ln p_A$-t 呈线性关系，故 N_2O 在 Au 上的吸附很弱。

第十二章 胶体化学

基 本 要 求

- 了解分散系统的分类及胶体的定义。
- 了解溶胶的光学性质、动力性质、沉降及电泳和电渗现象。
- 理解胶团的结构和扩散双电层概念。
- 了解溶胶稳定的DLVO理论，理解电解质对溶胶的稳定性和聚沉的作用。

学 习 要 点

一、胶体分散系统及特征

一种或几种物质分散在另一种物质中形成的系统称为分散系统。通常将被分散的物质称为分散相，将呈连续分布的另一种物质称为分散介质。

胶体分散系统是指分散相粒子的粒径介于10^{-9}～10^{-7}m之间的分散系统。其中由一些金属及许多不溶性的氢氧化物、卤化物、硫化物等在水中形成的胶体叫做憎液溶胶，是胶体化学研究的主要对象。

憎液溶胶的粒子都是由很大数目的分子构成的，有很大的相界面。因此，具有多相性、高分散性和热力学不稳定性是憎液溶胶或简称胶体的三个基本特征，胶体系统的许多性质均与此有关。

二、胶体系统的光学性质

当一束可见光投射于胶体系统时，由于可见光的波长大于分散相粒子，因此可观察到光的散射现象，称为丁达尔（Tyndall）效应。

散射光的强度可用雷利（Rayleigh）公式表示

$$I=\frac{9\pi^2V^2c}{2\lambda^4L^2}\left(\frac{n^2-n_0^2}{n^2+2n_0^2}\right)(1+\cos^2\alpha)I_0 \tag{12-1}$$

式中　I_0 是入射光的强度；λ 为入射光的波长；V 为分散相粒子的体积；c 为单位体积中的粒子数目；n 及 n_0 分别为分散相与分散介质的折射率；α 为散射角，L 为观察者与散射中心的距离。

由式(12-1)可知，散射光强度与入射光波长的 4 次方成反比，同时又与粒子的浓度、粒子体积的平方及粒子与介质的折射率之差成正比。

超显微镜就是利用光散射原理制得的。

三、胶体系统的动力性质

1. 布朗（Brown）运动

胶体大小的粒子在介质中处于不停的、无规则的运动状态，称为布朗运动。布朗运动是分子热运动的一种表现。爱因斯坦（Einstein）运用分子运动学说得出布朗运动的位移公式为

$$\overline{X}^2=\frac{RT}{N_A}\frac{t}{3\pi\eta r} \tag{12-2}$$

式中　$\overline{X}$ 是在观察时间 t 内粒子沿 x 轴方向的平均位移；N_A 为阿伏加德罗常数；r 为粒子半径；η 为介质的粘度。

从位移公式可以看出，温度的升高和粒子的变小都会使平均位移增大，即布朗运动加剧；而介质的粘度增大使布朗运动减弱，平均位移减小。

2. 扩散

扩散是物质粒子的热运动在有浓度梯度存在时的定向迁移现象。

单位浓度梯度时，通过单位截面积的扩散速度 D 称为扩散系数，并有

$$D=\frac{RT}{6N_A\pi\eta r} \tag{12-3}$$

对比式（12-2）可得

$$D=\frac{\overline{X}^2}{2t} \tag{12-4}$$

这样，由布朗运动实验测得 $\overline{X}$ 与 t，即可求出扩散系数 D。

3．沉降和沉降平衡

分散系统中的粒子因受重力作用而下沉的过程称为沉降。胶体中分散相粒子的沉降与扩散过程速率相等时，介质中粒子的浓度随高度形成一定分布，并且不随时间变化，这种状态称为达到了“沉降平衡”。其定量公式为

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gN_A(h_2-h_1) \tag{12-5}$$

式中　N_2、N_1 分别是高度 h_2、h_1 处单位体积中的粒子数、r 为粒子半径；$\rho_{粒子}$和 $\rho_{介质}$分别为粒子与介质的密度。可见，粒子越大，分散相与分散介质的密度差愈大，沉降作用愈显著；而粒子越小，温度愈高，则扩散作用愈强。

四、胶体的电学性质

使胶体系统长时间稳定存在的一个重要原因是由于胶体粒子的带电。胶粒带电的最好证明是电动现象，包括电泳、电渗、流动电势和沉降电势。其中，电泳与电渗均是指在外加电场下，胶体中分散相与分散介质发生的相对运动。而流动电势与沉降电势是指在外力场作用下，迫使分散相与分散介质发生相对移动时产生的电势差。产生这些现象的原因均与胶体粒子的双电层结构有关。

电渗时分散介质移动的速率 v 与固体的表面电荷、外加电场强度 E、ζ 电势、介质的介电常数 ε 和粘度 η 等因素有关，可证明定量关系式为：

$$v=\frac{\varepsilon\cdot E}{\eta}\zeta \tag{12-6}$$

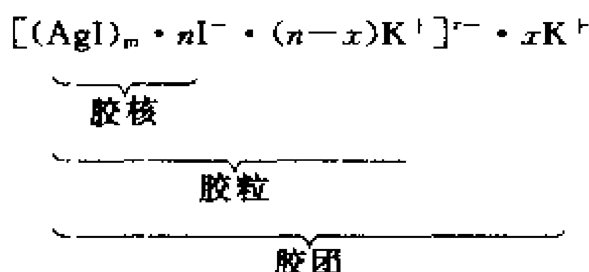
电泳实验时，当胶核的半径 r 与扩散双电层厚度 κ^{-1}之比 r/κ^{-1}（或 $r\cdot\kappa$）$\gg 1$ 时，（一般为 $r\cdot\kappa>100$），即固体颗粒较大，电解质浓度较高情况下，亦可用上式计算电泳的速率。

分散相粒子在极性介质（如水）的作用下，界面上发生溶解、电

离或离子吸附等过程，使固液两相间存在界面电势差，溶液中的反号离子在静电力的作用下在两相界面上形成双电层结构。其中一部分反离子紧密地排列在固相表面形成紧密层，另一部分则由于热运动而较松散地分布在胶粒周围，形成扩散层。

带电固体表面与溶液本体间的电势差叫做热力学电势 φ_0，在电场力作用下，固液两相发生相对移动时，滑动面与本体溶液间的电势差称为电动电势 ζ。热力学电势的值仅与被吸附（或电离）的离子浓度有关，与外加电解质多少无关，而 ζ 电势的数值则会因外加电解质浓度增大而降低，直至为零，甚至反号。

胶团的结构由内至外可分为胶核、胶粒与胶团三个层次，以 AgI 负溶胶为例表示如下：



五、胶体的稳定性

胶体中分散相粒子相互聚结变大，最后沉淀析出的过程称为聚沉。

胶粒间由于远程范德华力而产生的引力势能和扩散双电层结构在双电层部分重叠时产生的渗透性斥力势能和静电性斥力势能，这两种势能的相对大小决定着胶体系统是稳定存在还是发生聚沉。详细研究和定量处理这两种势能随胶粒间距离的变化规律的是DLVO理论。

加入电解质或高聚物均会对胶体稳定性产生重要影响。少量电解质的存在对溶胶起稳定作用，而过量电解质的加入会使溶胶发生聚沉。在一定时间内使溶胶发生明显聚沉所需电解质的最小浓度，称为该电解质的聚沉值。而聚沉值的倒数称为聚沉能力。

电解质对溶胶聚沉能力的大小主要决定于反号离子的价数，可

近似地表示为反离子价数的6次方之比。例如对负溶胶，阳离子的聚沉能力为

$$Me^{+} : Me^{2+} : Me^{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6$$

这一规律称为舒尔采-哈迪(Schulze-Hardy)规则。

同价离子，按其聚沉能力大小排列的顺序，称为感胶离子序。

大分子化合物对溶胶的稳定性影响也具有两重性，一种是保护作用，一种是敏化作用或者絮凝作用。产生敏化作用的主要原因是：搭桥效应、脱水效应和电中和效应 。

练　习　题

一、简答题

1. 为什么说胶体系统具有热力学不稳定性和动力学稳定性？

2. 胶体具有聚结稳定性的主要原因是什么？

3. 什么是布朗运动？为什么粗分散系统和真溶液观察不到布朗运动？

4. 为什么晴朗洁净的天空呈蓝色，而阴雨天时则是白茫茫的一片？

5. 胶体的热力学电势 φ 与电动电势 ζ 电极电势 E 之间有何联系与区别？

6. 在两个充满 $0.001 mol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液的容器之间是一个AgCl多孔塞，多孔塞两边插电极接以直流电，试问溶液将向何方移动。当以 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ KCl 来代替 $0.001 mol \cdot L^{-1}$ KCl 时，加以相同的电压，液体的流动是加快还是减慢，如果以 $AgNO_3$ 来代替 KCl，结果又将如何。

7. 新生成的 $Fe(OH)_3$ 沉淀中加入少量的稀 $FeCl_3$ 溶液，沉淀会溶解，如再加入一定量的硫酸盐溶液，又会析出沉淀，请解释这个现象。

8. 某溶胶在下列电解质作用下的聚沉值分别为 $NaNO_3$，300 $mol \cdot m^{-3}$；Na_2SO_4，148 $mol \cdot m^{-3}$；$MgCl_2$，12.5 $mol \cdot m^{-3}$；$AlCl_3$，0.17 $mol \cdot m^{-3}$，试问此溶胶的电荷符号为正还是为负？为什么。

☆简答题答案

1. 物系具有热力学稳定性是指系统处于热力学平衡态，处于热力学平衡态的标志是看在特定条件下，系统的某些热力学特征函数是否处于极值的状态。例如：在隔离系统中，熵值达到极大时，为平衡态；在等温、等压 $W'=0$ 条件下，系统的吉布斯函数达到最小为平衡态。胶体系统是一个多相的高分散系统，表面吉布斯函数值很高，因此是热力学不稳定系统，具有热力学不稳定性。

动力稳定性是指系统中的粒子能够克服重力场的影响而不下沉的性质，影响动力稳定性的主要因素是分散度，胶体系统的粒子小，分散度高，因而具有较强的布朗运动，能够克服重力保持均匀分散，所以说胶体系统具有动力稳定性。

2. 聚结稳定性是指溶胶中的粒子发生相互碰撞时不会聚结成大粒子沉淀下来的现象，溶胶具有聚结稳定性的主要原因有三点：①是它的动力稳定性，即因为溶胶粒子强烈的布朗运动；②是溶胶粒子具有的扩散双电层结构，使其在相互接近时，所具有的静电性斥力与渗透性斥力；③是溶胶粒子周围的溶剂化层的作用，使胶体粒子外部包有一层溶剂化外壳而阻止其接近发生聚沉。其中最主要的因素是胶体粒子的双电层结构所引起的排斥势能的作用。

3. 处于胶体范围的分散相粒子在分散介质中进行着永不停息的无规则的运动，这种现象是由植物学家布朗首先发现的，故称为布朗运动，布朗运动的本质是分子的热运动，由于胶体粒子不断受到不同方向、不同速度的介质分子的不平衡力的冲击，所以时刻以不同方向、不同速度作不规则的运动。

真溶液的分散相为分子，粒子太小，在显微镜下观察不到它的热运动，而粗分散系统的粒子又太大。从统计的观点来看，每一瞬间在各个方向上所受撞击的几率应当相等，合力为零，或者即使合力不为零，也因其质量太大，难于发生位移，故观察不到布朗运动。

4. 天空的蓝色是太阳光被大气层散射的结果，当太阳光穿过大气层时，空气中有尘埃或水气的微粒，这些微粒直径小于太阳光的波长时，就发生散射。由雷利公式知，散射光的光强与入射光波长的 4 次方成反比，即蓝、紫光的散射比长波的强，因此我们看到的天空呈蓝色。另外，大气层密度的涨落也会引起对太阳光的散射作用，故越是晴朗洁净的天空越呈现出蔚蓝色。而当大气层中水气增多，颗粒变大，或有大量大颗粒的烟尘时，看到的则是反射光，这时天空就显得白茫茫、灰蒙蒙的了。

5. 热力学电势 φ 是指分散相固体表面与本体溶液间的电势差，是绝对电势。热力学电势的值仅与溶液中组成胶核的自身离子的浓度有关，而与其他离

子的浓度无关。电动电势ζ为固液两相发生相对移动时，滑动面与本体溶液间的电势差，ζ电势的值与外加电解质的浓度有关。因为外加电解质浓度增大，则进入滑动面内的反离子增多，反离子所带的电荷部分抵消了固体的表面电荷，使ζ电势下降。一般来说，ζ电势在数值上小于热力学电势。若外加电解质的浓度不断增加，使挤入滑动面的反离子不断增多，ζ电势也就不断下降，直至为零，此时的状态称为等电状态。处于等电状态的胶体没有电动现象，也极易发生聚沉。

电极电势E是以标准氢电极作为阳极，给定电极作为阴极组成电池。此电池的电动势就是给定电极的电极电势，故是相对电势。

6. 吸附了Cl^-离子的AgCl多孔塞带负电，则溶液带正电，将向负极移动。增加电解质的浓度，将压缩扩散层，使ζ电势降低，液体的流动减慢；以$AgNO_3$来代替KCl，则溶液带负电，向正极流动。

7. 在新生成的$Fe(OH)_3$沉淀中加入少量的稀$FeCl_3$溶液使之溶解，是一种胶溶作用。用新生成的$Fe(OH)_3$沉淀吸附Fe^{3+}或吸附其水解产物FeO^+离子而在固液界面形成双电层，使胶粒带正电，界面上液体带负电，胶粒间因静电作用而分散，形成透明溶胶。即$Fe(OH)_3$沉淀好像溶解了。

当加入一定量的硫酸盐溶液时，扩散层的反离子（负离子）被压缩而进入紧密层，使胶粒的ζ电位降低而失去稳定性，致使胶粒聚结而沉淀。

8. 此溶胶的电荷符号为负。根据舒尔茨-哈迪价数规则，加入电解质正离子的浓度之比近似等于：

$1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 = 1 : 1/64 : 1/729$，与$c_{Na^+} : c_{Mg^{2+}} : c_{Al^{3+}}$接近。

二、填空题

1. 溶胶系统所具有的三个基本特征分别是________。

2. 在超显微镜下看到的光点是________，比实际胶体的体积大数倍之多，能真正观测胶体颗粒的大小与形状的是________。

3. 溶胶的动力性质包括________、________、________。

4. 用$AgNO_3$和KI反应制备AgI溶胶，当KI过量时，胶团结构式为________；

当$AgNO_3$过量时，胶团结构式为________，在电泳实验中该溶胶的胶粒向________移动。

5. 关于胶体稳定性的DLVO理论认为，胶团之间的吸引力势能产生于________；而排斥力势能产生于________。

6. 当用等体积的 $0.08 mol \cdot dm^{-3} AgNO_3 + 0.10 mol \cdot dm^{-3} KBr$ 溶液制备 AgBr 溶胶，其胶团结构为________________，请标出胶核，胶粒，胶团。上述溶胶在 KCl，$MgCl_2$，$AlCl_3$ 中，聚沉值最大的是________________。

7. 在外加电场作用下，胶粒在分散介质中的移动称为______________。

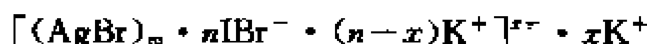
8. 胶体系统的光学性质表现为__________，电学性质表现为__________。

9. 在溶胶的制备中，常常需要用渗析等方法进行净化，其目的主要是________。

10. 高分子化合物可作为溶胶的聚沉剂。其产生聚沉的三种效应分别是________，________，________。

☆填空题答案

1. 多相性，高分散性和热力学不稳定性
2. 粒子的散色光；电子显微镜
3. 布朗运动、扩散作用、沉降作用
4. $[(AgI)_m \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$；
   $[(AgI)_m \cdot nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-]^{x+} \cdot xNO_3^-$，向负极移动。
5. 远程范德华力；双电层重叠所引起的静电斥力势能与渗透性斥力势能
6.



$$[(AgBr)_m \cdot nIBr^- \cdot (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$$

胶核

胶粒

胶团

KCl

7. 电泳
8. 丁达尔效应；电泳，电渗，流动电势，沉降电势
9. 除去制备过程中过剩的电解质，以利于溶胶的稳定性
10. 搭桥效应，脱水效应，电中和效应

三、选择题

1. 下列亲液溶胶与憎液溶胶具有的共同特性中不正确的是

（　）。

A. 分散相粒子半径为：$10^{-9}m<r<10^{-7}m$

B. 在介质中扩散慢

C. 不透过半透膜

D. 具有很大相界面

2. 丁达尔现象是光照射到溶胶粒子上发生的（　）现象。

A. 反射　　B. 折射　　C. 散射　　D. 透射

3. 某溶胶在重力场中沉降达平衡时，应有（　）。

A. 各不同高度处的浓度相等

B. 各不同高度处粒子大小相等

C. 沉降速率与扩散速率相等

D. 不同大小粒子的沉降速度相等

4. 某带负电的溶胶中加入下列电解质，其中聚沉值最大的是（　）；聚沉能力最强的是（　）。

A. LiCl　　B. $AlCl_3$　　C. NaCl　　D. $CaCl_2$

5. 下列哪一种不属于电动现象？

A. 电泳　　B. 电渗　　C. 电导　　D. 流动电势

6. 在电泳实验中，观察到胶粒向阳极移动，表明（　）。

A. 胶粒带正电荷

B. 胶团的扩散层带负电荷

C. 胶团的扩散层带正电荷

D. ζ电位相对于溶液本体为正值

7. 溶胶的基本特性之一是（　）。

A. 热力学上和动力学上皆属稳定的系统

B. 热力学上和动力学上皆属不稳定的系统

C. 热力学上稳定而动力学上不稳定的系统

D. 热力学上不稳定而动力学上稳定的系统

8. 对于球形的胶体粒子在流体介质中运动所受的阻力不产生直接影响的是（　）。

A. 粒子的浓度　　B. 粒子的大小

C. 介质的粘度　　　D. 粒子的运动速度

9. 大分子溶液与憎液溶胶的主要性质上区别在于后者（　）。

A. 有渗透压　　　B. 扩散慢

C. 有电泳现象　　D. 是热力学上的不稳定系统

10. 关于胶体稳定性的 DLVO 理论，有一些基本论述，下列各说法中，哪点与该理论不符？（　）

A. 胶体间的排斥作用是其互相接近时因双电层重叠而产生的电排斥力

B. 胶体间的吸引作用本质上是范德华作用，即是三种偶极子的长程相互作用

C. 胶体的稳定性取决于胶粒间吸引力与排斥力的相对大小

D. 加入电解质，可以使胶粒的排斥作用增大

☆选择题答案

1. D　2. C　3. C　4. A，B　5. C　6. B　7. D　8. A　9. D　10. D

四、综合应用题

1. 一胶体粒子直径为 0.2μm，密度为 $1.15g \cdot dm^{-3}$，估算其在 25℃ 的介质水中因扩散作用移动 0.2mm 所需的时间。已知 25℃ 时水的粘度约为 $\eta=0.001Pa \cdot s$。

解：假设粒子是球形的，按 Stokes 公式有摩擦阻力因子

$$f=6\pi\eta r=6\times3.14\times0.001Pa \cdot s\times0.2\times10^{-6}/2m=1.89\times10^{-9}J \cdot sm^{-2}$$

扩散系数

$$D=kT/f=(1.38\times10^{-23}\times298/1.89\times10^{-9})m^2 \cdot s^{-1}=2.17\times10^{-12}m^2 \cdot s^{-1}$$

$$x^2=D\times2t=2.17\times10^{-12}m^2 \cdot s^{-1}\times2t$$

所以

$$t=(0.2\times10^{-3})^2/(2\times2.17\times10^{-12})s=9.2\times10^3s$$

2. 蔗糖（设为球形粒子），在 20℃ 水中的扩散系数 $D=3.6\times10^{-5}m^2/24h$，粘度系数 $\eta=1.01\times10^{-3}kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$，蔗糖的密度 $\rho=1.59\times10^3kg \cdot m^{-3}$，求蔗糖粒子的半径及阿伏加德罗常数。

解：蔗糖的摩尔质量 $M(C_{12}H_{22}O_{11})=342$，设蔗糖为球形粒子，半径为 r，则

$$M=(4/3)\pi r^3\rho L$$

或
$$\frac{1}{L}=\frac{4\pi r^3\rho}{3M}$$

代入公式（12-3）
$$D=\frac{RT}{6\pi\eta rL}=\frac{RT}{6\pi\eta r}\times\frac{4\pi r^3\rho}{3M}$$

故蔗糖粒子的半径为
$$r=\left(\frac{9MD\eta}{2RT\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$=\left[\frac{9\times0.342\times\left(\frac{3.6\times10^{-5}}{24\times3600}\right)\times1.01\times10^{-3}}{2\times8.314\times293.15\times1.59\times10^{3}}\mathrm{m}^2\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$=4.09\times10^{-10}\mathrm{m}$$

代入扩散公式可计算阿伏加德罗常数
$$N_A=\frac{RT}{6\pi\eta rD}$$
$$=\frac{8.314\times293\times24\times3600}{6\times3.142\times1.01\times10^{-3}\times4.09\times10^{-10}\times3.6\times10^{-5}}\mathrm{mol}^{-1}$$
$$=7.51\times10^{23}\mathrm{mol}^{-1}$$

3. 试用沉降平衡公式验证，在海平面附近，高度每上升 12m，大气压下降 1mmHg[❶]。

解：假设大气为理想气体，且大气温度不随高度变化，则 $N_2/N_1=p_2/p_1$，并有 ρ(介)$=0$；

$4/3\pi r^3=V_{粒}$，$V_{粒}\,\rho_{粒}\,L=M_{粒}$，则沉降平衡的高度分布公式(12-5)可简化为
$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{M_{粒}\,g\,(h_2-h_1)}{RT}$$

取温度 $T=298\mathrm{K}$，$(h_2-h_1)=12\mathrm{m}$，$p_1=760\mathrm{mmHg}$，$M_{粒}$ 取空气的平均摩尔质量 $29\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，将以上数据代入公式可得
$$\ln\frac{p_2}{760\mathrm{mmHg}}=-\frac{29\times10^{-3}\times9.8\times12}{8.314\times298.15}=-0.001377$$
$$p_2=760\mathrm{mmHg}\cdot e^{-0.001377}=759\mathrm{mmHg}$$

即高度上升 12m，大气压下降约 1mmHg 柱。

4. 某胶体铋在 20℃ 时水中的 ζ 电势为 +0.016V，求它在电势梯度等于 $1\mathrm{V\cdot m^{-1}}$时的电泳速度。（已知已知水在室温时 $\eta=0.001\mathrm{Pa\cdot s}$，$\varepsilon_r=81$，$\varepsilon_0=8.854\times10^{-12}\mathrm{C^2\cdot N^{-1}\cdot m^{-2}}$）

---

❶ 1mmHg=133.322Pa。

解：由式（12-6）得，$V=\frac{\varepsilon E\zeta}{\eta}=\frac{81\times8.854\times10^{-12}\times0.016}{0.001}\mathrm{m\cdot s^{-1}}=1.14\times10^{-8}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$

5. 室温下，若在直径为10^{-3}m，长0.1m的一根毛细管两端施加200V的电压测得管中介质是水的电渗速度为$5.7\times10^{-5}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$，①试求水与玻璃间的电动电势②采用①中电动电势的值，求算玻璃微粒悬浮在水中，在电势梯度$E=600\mathrm{V\cdot m^{-1}}$时的移动速度（部分常数见上题）。

解：①$E=\frac{200\mathrm{V}}{0.1\mathrm{m}}=2000\mathrm{V\cdot m^{-1}}$

由式（12-6）得

$$\zeta=\frac{V\cdot\eta}{\varepsilon E}=\frac{5.7\times10^{-5}\times0.001}{81\times8.854\times10^{-12}\times2000}\mathrm{V}\approx40\times10^{-3}\mathrm{V}=40\mathrm{mV}$$

②由①得，玻璃球在水中的电动电势$\zeta=40$mV，同理

$$V=\frac{\varepsilon_r E\varepsilon_0}{\eta}\cdot\zeta=\frac{81\times8.854\times10^{-12}\times600\times40\times10^{-3}}{0.001}\mathrm{m\cdot s^{-1}}=1.72\times10^{-5}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

6. 试写出由$FeCl_3$水解制得溶胶的胶团结构，①若稳定剂为$FeCl_3$，②稳定剂为NaOH。

解：①$[(Fe(OH)_3)_m\cdot nFe^{3+}\cdot3(n-x)Cl^-]^{3x+}\cdot3xCl^-$

②$[(Fe(OH)_3)_m\cdot nOH^-\cdot(n-x)Na^+]^{x-}\cdot xNa^+$

7. 在某负电性溶胶中加入电解质使之发生聚沉，若已知KCl对该溶胶的聚沉值为$500\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$，估算$K_2SO_4$、$MgCl_2$的聚沉值大约为多少。

解：对带负电的溶胶，起聚沉作用的主要是正离子，已知KCl的聚沉值为$500\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$，则$K_2SO_4$的聚沉值为：

$500\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}/2=250\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$

根据Schulze-Hardy价数规则，$MgCl_2$的聚沉值约为

$500\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}\times(1/2)^6=7.8125\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$

8. 在三个烧瓶中均盛有20ml$Fe(OH)_3$溶胶，分别加入NaCl、Na_2SO_4、Na_3PO_4溶液使其聚沉，最少需加入的电解质数量为：$1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ NaCl 2.1ml；$0.005\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ Na_2SO_4 12.5ml；$0.0033\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ Na_3PO_4 7.4ml；试计算各电解质的聚沉值，并指出溶胶带何种电。

解：三种电解质的加入量分别为：

$n(NaCl)=1\times 2.1mmol$

$n(Na_2SO_4)=0.005\times 12.5mmol=0.0625mmol$

$n(Na_3PO_4)=0.0033\times 7.4mmol=0.0244mmol$

聚沉值分别是：

$c(NaCl)=2.1mmol/(20+2.1)ml=0.095mol\cdot dm^{-3}$

$c(Na_2SO_4)=0.0625mmol/(20+12.5)ml=1.9\times 10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$

$c(Na_3PO_4)=0.0244\ mmol/(20+7.4)ml=8.9\times 10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$

聚沉值之比近似与负离子价数的 6 次方成反比，所以溶胶带正电。